THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jacques DURAND

PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT ET RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DANS LES MÉTAUX ET ALLIAGES FERROMAGNÉTIQUES

Soutenue le 12 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. F. GAUTIER	Président
C. ROBERT	Examinateur
J. WINTER	Examinateur
I. A. CAMPBELL	Examinateur

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jacques DURAND

PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT ET RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DANS LES MÉTAUX ET ALLIAGES FERROMAGNÉTIQUES

Soutenue le 12 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	F. GAUTIER	Président
	C. ROBERT	Examinateur
	J. WINTER	Examinateur
	I. A. CAMPBELL	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1973

Président	:	Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents	:	Professeur A.CHAUMONT
		Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général	:	G.KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES - SCIENCES .

Doyens honoraires	:	A.KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.
Professeurs honoraires	:	P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences honoraire	:	R. WEIL.

Professeurs

H.FORESTIER	Chimie générale
J.ROTHE	Physique du Globe
P.LACROUTE	Astronomie
J.H.VIVIEN	Zool.et Embryologie expérimentales
S.GORODETZKY	Physique génér. et Physique nucl.
L.SACKMANN	Mécanique des Fluides
J.BYE	Chimie Physique
M.PEREY	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	Biologie générale
H.BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	Physique générale et Physique corp.
G.MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	Physique du Globe
H.SAUCIER	Minéralogie
R.ROHMER	Chimie minérale
A.GAGNIEU	Botanique
F.STUTINSKY	Physiologie générale
B.WURTZ	Chimie biologique
J.BRENET	Electrochimie
J.P.EBEL	Chimie biologique
G.OURISSON	Chimie
A.COCHE	Physique nucléaire
R.CERF	Physique générale
J.FRENKEL	Mathématiques
A DELUZARCHE	Chimie
R.ARMBRUSTER	Physique
A.ROCHE	Physique du Globe
LHIRTH	Microbiologie
A.FUCHS	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	Physique
P.MIALHE	Physiologie animale
D.MAGNAC	Physique
M.DAUNE	Biophysique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
D.BERNARD	Methode mathémat. dela Physique
F.DANIEL	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	Physique
G.REEB	Topologie
J.WUCHER	Physique
M.BRINI	Chimie
H.DURANTON	Botanique
R.WEISS	Chimie
P.FEDERLIN	Chimie
J.P.SCHWING	Chimie
M.SIESKIN D	Physique
G.MONSONEGO	Physique théorique
C.WIPPLER	Physicochimie des Hts Polymères ind.
G.WEILL	Physique
A.CLAUSS	Chimie
E.FOLLENIUS	Zoologie
J.LUCAS	Géologie
J.J.THIEBOLD	Biologie animale
G.GLAESER	Mathématiques
* J.H.WEIL	Chimie biologique
X.FERNIQUE	Mathématiques
F.GAUTIER	Physique
V.AVANISSIAN	Analyse supérieure
F.LACROUTE	Biologie végétale
J.P.EBERHART	Minéralogie
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
F.BECKER	Physique mathématique
Fr.SCHALLER	Biologie générale
Fr.GAULT	Chimie organique
M.GOUNOT	Botanique
J.DEHAND	Chimie minérale
C.GODBILLON	Mathématiques
J.ROUX	Botanique
R.VOLTZ	Physique théorique
A.MICHARD	Géologie
J.J.RIEHL	Chimie
R.GERARD	Mathématiques
M.DAIRE	Chimie phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques
* D.FOATA	Mathématiques

Professeurs associés

A.BANDERET (E.A.H.P.) - H.HAKEN (Phys.) - L.LEITE-LOPEZ (Phys.) - M.HERRERA (Math.) - R. MILNE (Microbiologie).
J.SIMES (Chimie) St. RALLIS (Mathématiques)

Professeurs conventionnés

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548001_0021

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
M.GROSMANN	Physique
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie Organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
~~B.SCHOELLER~~	~~Mathématiques~~
J.FARAUT	Mathématiques
J.P.RAMIS	Mathématiques Générales
R.FEIDT	Mécanique des Fluides
D.VIAUD	Mathématiques
R.KIRSCH	Zoologie
J.SOMMER	Chimie Appliquée
A.HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.LEROY	Chimie
C.PESKINE	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

J.SITTLER	Géologie

Maîtres de Conférences associés

P.FELLNER	Biochimie
~~D.RALLIS~~	~~Mathématiques~~
R.SMYTHE	~~Chimie~~ Mathématiques

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.TAGLANG	Physique
J.P.DONNET	Chimie Physique
R.WEY	Chimie
G.SUTTER	Physique électronique
H.DANAN	Physique
J.STREITH	Chimie
J.MARTINET	Mathématiques
C.SCHIFFMANN	Mathématiques
J.FAURE	Chimie Physique
Chr.WINTER	Physique
Fr.SCHMITT	Physique
A.JAEGLE	Physique
A.KALT	Chimie Physique
R.LUTZ	Mathématiques
J.LAHAYE	MR Physicochimie ato. - ioni.
B.SIFFERT	MR Cristallo. et Minéralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	Chimie
M.GROSS	Chimie

Mulhouse

G.PERNY	Physique Appliquée
R.MANQUENOUILLE	Mathémat. Appliquées
G.METZGER	Electronique
B.LAVILLE ST-MARTIN	Physique Appliquée
R.STEIN	Phys. Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

P.BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique
A.PETROVIC	DR	Médecine
P.REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
H.BRAUN	MR	Phys. corpuscul.
M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.COFFIN	MR	Phys. Nucléaire et corp.
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique Nucléaire
J.DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E.FRANTA	MR	Physicochimie mol.
J.M.FRIEDT	MR	Physicochi. atom. et ioni.
A.FRIDMANN	MR	Physique Corpusculaire
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.LLORET	MR	Physique Corpusculaire
C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
M.NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M.PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P.SIFFERT	MR	Phys. rayon et Electron. nucl.
Cl.SITTLER	MR	Géologie
M.SUFFERT	MR	Basses Energies
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromolécul.
A.VEILLARD	MR	Chimie
A.WAKSMAN	MR	Biochimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon et Electron. nucl
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
J.WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch. macromolécul.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure Electronique des Solides (E. R. A. n° 100).

Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur collaboration et leur amitié. Il me faut remercier de façon particulière :

- Monsieur le Professeur E. DANIEL, à qui je dois d'être entré dans le laboratoire. Il a suivi mon travail avec intérêt et m'a toujours encouragé.
- Monsieur le Professeur C. ROBERT, qui m'a initié aux techniques expérimentales et m'a guidé de façon continue.
- Monsieur le Professeur F. GAUTIER, qui m'a proposé des sujets de recherche et m'a aidé pour l'interprétation des résultats.
- Monsieur le Docteur I. A. CAMPBELL, de qui j'ai reçu, tout au long de ce travail, suggestions, critiques et encouragements.
- Monsieur le Docteur J. WINTER, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.
- Madame M. C. CADEVILLE, avec qui j'ai travaillé pour les mesures de résistivité.
- Monsieur P. PANISSOD, qui m'a aidé pour les mesures de résonance.
- Madame M. F. LAPIERRE, qui m'a conseillé pour les problèmes métallurgiques et s'est chargée de l'analyse des échantillons.
- Messieurs G. KAUL, P. CHEVIRON et G. WURTZ, dont la collaboration m'a été précieuse.
- Mesdemoiselles Annie KILIAN et Christiane RUI, et Monsieur R. BERNET qui ont assuré la frappe et l'impression de ce mémoire.

STRUCTURE ELECTRONIQUE

DES

ALLIAGES FERROMAGNETIQUES DILUES

INTRODUCTION

Ce travail présente une étude expérimentale de la structure électronique d'alliages dilués de nickel et de cobalt avec les éléments de transition. Des mesures de résistivité électrique, analysées dans un modèle de conduction à deux bandes, ont montré ou confirmé l'existence, dans ces alliages, d'un effet de valence et d'un effet de période (chap. II). Des mesures de RMN sur les noyaux de cobalt ont permis d'étudier l'extension de la perturbation magnétique autour des impuretés de transition dans le cobalt (chap.III). Des mesures de temps de relaxation sur un certain nombre d'impuretés de transition dans le nickel et le cobalt nous ont fourni une nouvelle voie d'approche de la structure électronique de ces impuretés, en accord avec les calculs théoriques et les autres données expérimentales (chap.IV).

Comme préliminaire à une étude de la relaxation dans le gadolinium, nous avons été amené à mesurer le spectre de RMN du gadolinium pur, qui n'était connu jusqu'ici que de façon partielle (chap.V).

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES FERROMAGNETIQUES DILUES

Nous rappellerons dans le cours du chapitre V les résultats expérimentaux et les formules théoriques qui nous seront nécessaires pour l'interprétation du spectre de RMN du gadolinium.

Dans cette introduction, nous résumons les travaux théoriques et expérimentaux sur la structure électronique des alliages ferromagnétiques dilués (pour un exposé plus détaillé voir Gautier 1973). Dans une première partie, l'analyse des diverses mesures faites sur les alliages dilués de nickel et de cobalt nous permet d'introduire de façon qualitative les modèles proposés pour expliquer la structure électronique de ces alliages. Dans une deuxième partie, nous rappelons brièvement les calculs théoriques récents effectués sur la structure électronique des alliages ferromagnétiques dilués. Dans une troisième partie, nous présentons un plan détaillé de notre travail.

I.- Etudes expérimentales de la structure électronique des alliages dilués de nickel et de cobalt.

Un certain nombre de mesures ont permis de définir les propriétés électroniques des alliages dilués de nickel et de cobalt avec les éléments de transition : aimantation moyenne, diffraction neutronique, champs hyperfins, phénomènes de transport, chaleur spécifique. Ces expériences ont mis en évidence, dans certains de ces alliages, des déviations marquées par rapport au modèle de bandes rigides traditionnellement utilisé pour l'étude des alliages dilués. Ces déviations ont été interprétées en termes d'états liés virtuels (e.l.v.) (Friedel, 1958). L'interprétation des différents résultats

expérimentaux sur les alliages de nickel et de cobalt avec des impuretés d a permis de caractériser qualitativement deux types d'alliages : ceux pour lesquels le modèle de bandes rigides est approximativement valable et ceux dont les propriétés s'expliquent dans un modèle d'état lié virtuel. Notre travail a contribué à confirmer et à préciser cette distinction.

Nous rappelons d'abord les résultats obtenus concernant la distribution des moments magnétiques autour d'une impureté dans le nickel et le cobalt. Puis, nous examinons l'analyse qui peut être faite à partir des mesures de phénomènes de transport et de chaleur spécifique. Enfin, nous montrons comment on peut étudier la structure électronique des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt à partir des mesures de temps de relaxation des impuretés.

I.1.- Distribution des moments magnétiques autour d'une impureté dans le nickel et le cobalt.

Nous regroupons sous ce titre les mesures d'aimantation à saturation, de diffusion neutronique et de champs hyperfins, qui nous renseignent sur la façon dont se fait l'écran dans chaque groupe de bandes d et sur l'extension de la perturbation magnétique autour de l'impureté. Nous analysons plus longuement les mesures d'aimantation moyenne : historiquement, ce sont les plus anciennes et c'est en partant de leur analyse que Friedel a présenté de façon qualitative le modèle de l'e.l.v. pour les alliages à base de nickel; d'autre part, c'est à partir des mesures d'aimantation moyenne qu'il est le plus facile de représenter qualitativement la structure électronique de ces alliages.

I.1.1.- Mesures d'aimantation à saturation .

Le moment magnétique moyen par atome $\bar{\mu}(c)$ a été mesuré en fonction de la concentration c en impureté dans les alliages de nickel et de cobalt avec la plupart des impuretés de transition.

On constate que $\frac{d\bar{\mu}(c)}{dc}$ est proportionnel à c pour des valeurs de c suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre les impuretés. Dans les alliages de nickel avec les éléments de la première série de transition, pour les faibles valeurs de $|Z|$ (Z désignant la différence de valence entre la matrice et l'impureté), $\frac{d\bar{\mu}(c)}{dc}$ est positif (Ni Co, Fe, Mn), alors qu'il est fortement négatif pour le chrome, le vanadium et le titane. La première explication cohérente de ce comportement de $\frac{d\bar{\mu}(c)}{dc}$ en fonction de $|Z|$ a été proposée par Friedel (1958), qui applique aux alliages Ni Cr, V, ..., le modèle de l'e.l.v. déjà introduit pour les alliages de métaux normaux avec des éléments de transition. Nous présentons l'interprétation de façon qualitative. Pour ce faire, nous rappelons le schéma de bandes de Mott-Slater appliqué à un ferromagnétique. Puis, nous examinons la répartition de l'écran dans les demi-bandes de spin $\uparrow$ et $\downarrow$. Ensuite, nous présentons le modèle de bandes rigides qui peut être invoqué dans le cas des alliages Ni Co, Fe, Mn. Enfin, nous étudions les déviations par rapport à ce modèle, déviations qui ont été expliquées dans un modèle d'e.l.v $s_{\uparrow}$ $d_{\uparrow}$.

a) Schéma de bandes de Mott-Slater appliqué à un métal de transition ferromagnétique .

On admet que la structure de bandes du nickel et du cobalt est bien représentée (en négligeant l'hybridation s-d) par le schéma suivant : deux groupes de cinq bandes d étroites et identiques ($d_{\uparrow}$ et $d_{\downarrow}$), déplacées l'une par rapport à l'autre d' une quantité $\Delta\varepsilon_d$ représentant la variation moyenne des potentiels

d'échange; et deux bandes s larges ($s_\uparrow$ et $s_\downarrow$) déplacées l'une par rapport à l'autre de la quantité $\Delta\varepsilon_s$.
La valeur moyenne de l'énergie d'interaction électron-électron est beaucoup plus faible pour les électrons s que pour les électrons d; on peut donc s'attendre, a priori, à ce que $\Delta\varepsilon_s$ soit beaucoup plus petit que $\Delta\varepsilon_d$.

L'aimantation de chaque cellule atomique de la matrice $\bar{\mu}_m$ provient d'une occupation différente des états des sous-bandes σ ($\uparrow$ et $\downarrow$). Par convention, on notera $\downarrow$ les états de spin minoritaires au niveau de Fermi.

b) Répartition de l'écran dans les sous-bandes de spins $\uparrow$ et $\downarrow$.

Il est possible de déterminer Z_σ, le nombre d'états déplacés par une impureté dans la bande σ, à l'aide de deux équations couplées :

- l'une donnée par la règle de Friedel qui relie Z, la différence de charge électronique entre la matrice et l'impureté et les quantités $Z_\uparrow$ et $Z_\downarrow$:

$$Z = Z_\uparrow + Z_\downarrow \qquad (I1)$$

- l'autre, qui est la loi de variation du moment magnétique en fonction de la concentration en impureté :

$$\bar{\mu}(c) = \bar{\mu}_m + c\mu_B(Z_\uparrow - Z_\downarrow) \qquad (I2)$$

Nous avons porté sur les figures I1 et I2 les valeurs ainsi calculées de $Z_\uparrow$ en fonction de $|Z|$ pour les alliages de nickel et de cobalt avec les éléments de transition. Pour les faibles valeurs de $|Z|$, $Z_\uparrow$ est nul : c'est le cas de Co, Fe, Mn, Pd dans le nickel, et de Fe dans le cobalt; la structure électronique de ces alliages peut être étudiée assez correctement dans un modèle de bandes rigides. Pour les autres alliages $Z_\uparrow$ varie de 0 à -5 quand $|Z|$ croît; ce phénomène s'explique bien dans un modèle d'e.l.v.

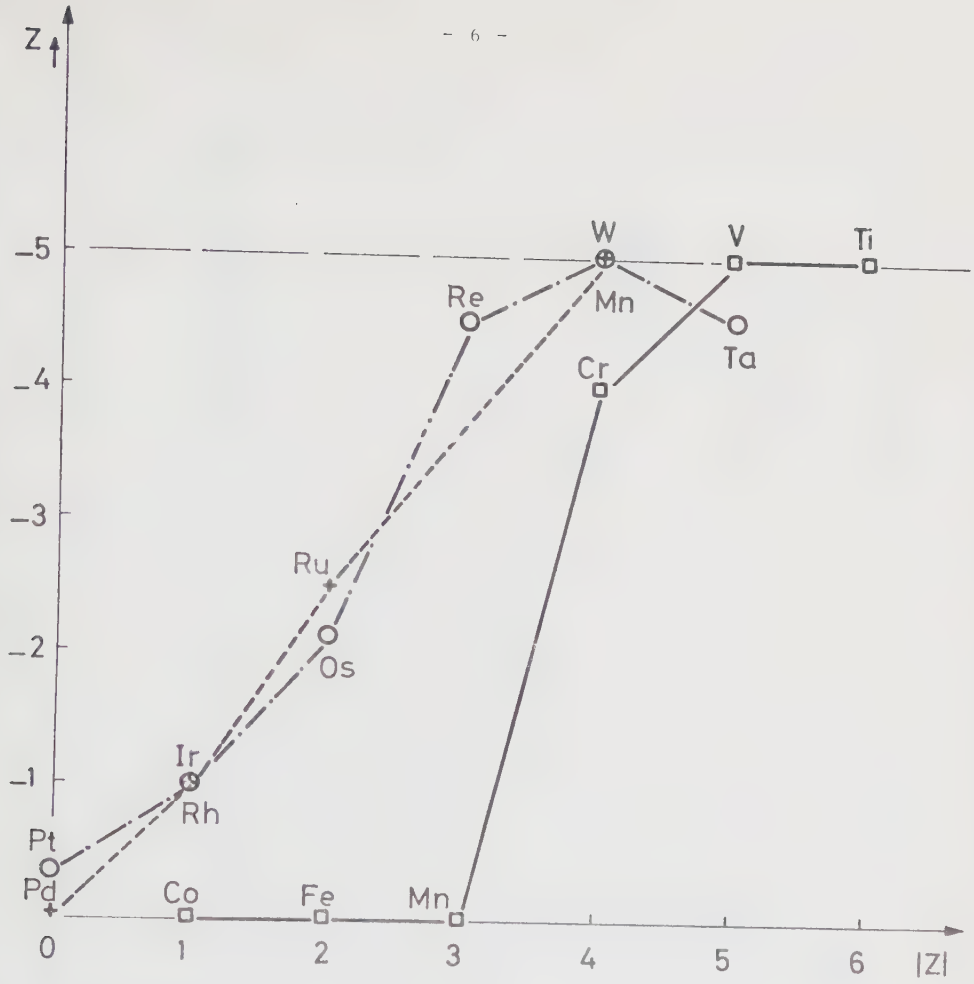


Fig.I.1 : Alliages de nickel : variation de $Z_{\uparrow}$ en fonction de $|Z|$.

Voir Weiss et Forrer (1929) (Ni Co); Marian (1937)(Ni Mn, Cr, V, Ti, Pd, Mo, W); Shull et Wilkinson (1955)(Ni Fe); Crangle et Parsons (1960)(Ni Rh, Ru, Pt, Ir, Os); Cadeville (1969) (Ni Re)

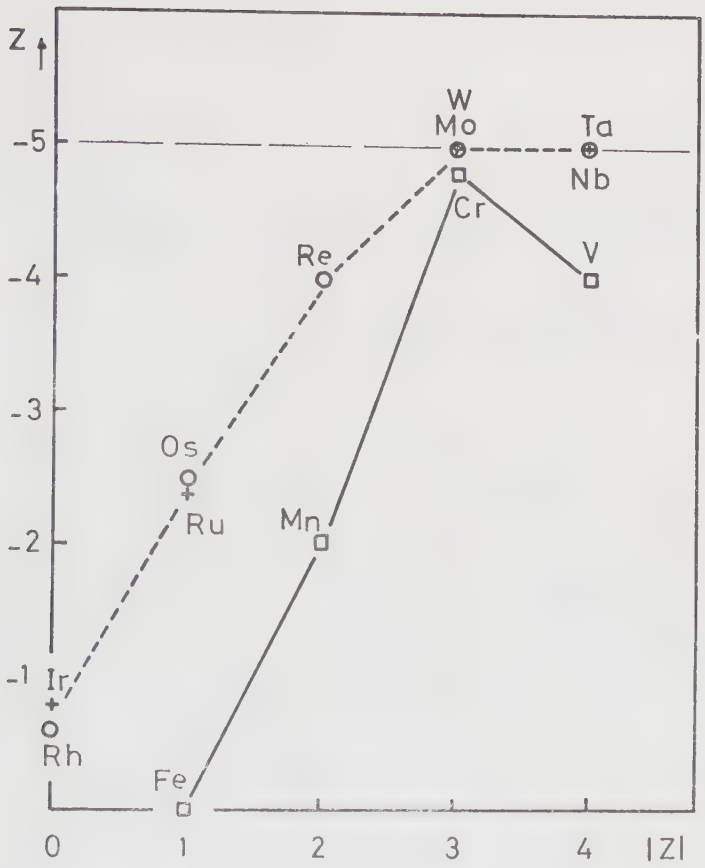


Fig.I.2 : Alliages de cobalt : variation de $Z_{\uparrow}$ en fonction de |Z|

Voir Crangle (1957); Crangle et Parsons (1960); Day (1964); Loegel (1970); Wakiyama (1971)

c) Alliages Ni Co, Fe, Mn; Co Fe. Modèle de bandes rigides.

Comme $Z_{\uparrow}$ est nul, on a $Z = Z_{\downarrow}$, et la variation expérimentale de l'aimantation avec la concentration s'écrit alors :

$$\bar{\mu}(c) = \bar{\mu}_m - Z\mu_B c \qquad (I,3)$$

Ce comportement permet de caractériser à la fois les matrices et la structure électronique de leurs alliages.

Le remplissage progressif des sous-bandes ↓ quand on introduit dans le nickel successivement du cobalt, du fer, du manganèse, suggère une interprétation de la structure électronique de ces alliages par un modèle de bandes rigides. Dans ce modèle, on suppose que l'alliage peut être décrit par une structure de bandes dont la densité d'états $n(\varepsilon,c)$ se déduit de la densité d'états du métal pur $n(\varepsilon,o) \equiv n(\varepsilon)$, sans changement de forme, par un simple déplacement des énergies :

$$n(\varepsilon,c) = n(\varepsilon - c\Delta\varepsilon,o) \simeq n(\varepsilon) - c\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}(\varepsilon,o)\Delta\varepsilon \qquad (I,4)$$

On admet que pour $c \to o$, le déplacement d'énergie est proportionnel à c. En appliquant ce modèle à une matrice de transition, on obtient le nombre d'états déplacés dans les bandes s et d par un calcul de perturbation au 1er ordre :

$$Z_s = -n_s(\varepsilon_F)\,\Delta\varepsilon_s \quad ; \quad Z_d = -n_d(\varepsilon_F)\,\Delta\varepsilon_d \qquad (I,5)$$

où $\Delta\varepsilon_s$ et $\Delta\varepsilon_d$ désignent la valeur moyenne d'un élément de matrice diagonal du potentiel perturbateur entre fonctions d'ondes (respectivement) s ou d. En admettant que $\Delta\varepsilon_s$ et $\Delta\varepsilon_d$ sont du même ordre de grandeur, Z_s et Z_d sont dans le rapport des densités d'états. L'écran se fait donc principalement dans la bande d : $Z_d \gg Z_s$.

Donc, pour les alliages Ni Co, Fe, Mn, ..., on peut écrire $Z_{\uparrow} \simeq Z_{d\uparrow} \simeq o$. Le fait que la charge d'écran dans les

bandes $d_{\uparrow}$ est nulle atteste que les bandes $d_{\uparrow}$ du nickel et du cobalt sont pleines. En effet, il ne peut y avoir que cinq états $d_{\uparrow}$ par atome. Si ces cinq états $d_{\uparrow}$ sont occupés initialement dans le nickel et le cobalt, toute perturbation localisée ne peut modifier la densité électronique tant que ces états restent occupés. Le nickel et le cobalt sont donc des ferromagnétiques forts. Ceci est confirmé par les études de surface de Fermi (pour le nickel voir Tsui, 1967; pour le cobalt, voir Rosenman et Batallan, 1972) et par les calculs de structure de bandes (pour le nickel, Zornberg 1970; Callaway et Wang 1973; Demangeat 1973; pour le cobalt, Ishida 1972, Ballinger and Marshall 1973).

Les Z électrons supplémentaires apportés dans le nickel (où $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F) = 0$) par le cobalt, le fer, le manganèse vont principalement dans la bande $d_{\downarrow}$. La loi d'aimantation (I3) s' interprète donc bien dans un modèle de bandes rigides appliqué à un ferromagnétique fort dont l'aimantation provient en majeure partie des électrons d.

d) Déviations par rapport au modèle de bandes rigides. Etats liés virtuels. Effet de valence et effet de période.

Considérons les alliages de nickel avec la première série de transition. Pour le chrome, $Z_{\uparrow} = -4$; pour le vanadium et le titane $Z_{\uparrow} = -5$. Le modèle de bandes rigides n'est plus valable, puisqu'il faut admettre que des états $d_{\uparrow}$ initialement occupés dans le métal pur ne le sont plus dans l'alliage. Ces états $d_{\uparrow}$ d'énergie $\varepsilon_d > \varepsilon_F$ sont donc introduits par l'impureté et ils sont localisés autour de l'impureté. L'existence de ces états localisés $d_{\uparrow}$ d'énergie ε_d supérieure à celle du haut de la bande $d_{\uparrow}$ a été expliquée qualitativement de la façon suivante (Friedel 1958) : pour des valeurs de $|Z|$ suffisamment grandes, dans une série de transition donnée, le potentiel d'impureté $V_p(r)$ est suffisamment répulsif pour introduire un état lié au-dessus du sommet de la bande $d_{\uparrow}$;

cet état lié tombe dans le continuum des états s et interagit avec les états s de même énergie que lui, selon le schéma classique d'hybridation s-d. On obtient alors un état lié virtuel $s_{\uparrow} d_{\uparrow}$, de même type que ceux considérés initialement par Friedel dans une approximation d'électrons libres pour les alliages à base de métaux normaux.

Pour les impuretés de chaque série de transition dans le nickel et le cobalt, il y a donc une valeur de Z (Z_c) à partir de laquelle des états d sont arrachés à la bande $d_{\uparrow}$ et où l'e.l.v. se manifeste au niveau de Fermi; c'est ce que nous appelons l'effet de valence.

Sur les figures 1 et 2, il apparaît que Z_c est plus petit quand on passe des impuretés de la série du nickel à celles de la série du palladium et du platine. Cet effet est plus manifeste encore dans les phénomènes de transport, comme nous le verrons au chapitre II. Nous l'appelons "effet de période", à la suite de Friedel (1956) dans une étude sur les alliages de métaux normaux avec les impuretés de transition. Une justification théorique en a été donnée par Demangeat et Gautier (1970)

Les mesures d'aimantation moyenne, en même temps qu'elles nous renseignent sur la structure de bandes du nickel et du cobalt (ferromagnétiques forts), nous permettent de distinguer deux types d'alliages ferromagnétiques dilués : ceux dont la structure électronique s'accommode assez bien d'un modèle de bandes rigides; ceux pour lesquels ce modèle s'avère inadéquat: la répartition de l'écran dans chaque bande est expliquée alors par le modèle de l'e.l.v.

L'étude de la distribution des moments magnétiques autour d'une impureté dans le nickel et le cobalt par les mesures de diffusion neutronique et de champs hyperfins impose la même classification que les mesures d'aimantation moyenne. Nous résumons les résultats obtenus par ces deux types de mesures.

I.1.2.- Extension de la perturbation magnétique autour d'une impureté de transition dans le nickel et le cobalt.

a) Mesures de diffusion neutronique.

La section efficace de diffusion magnétique des neutrons par une substance magnétique est proportionnelle à la transformée de Fourier de la distribution spatiale des moments magnétiques électroniques :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \sim \left| \int M(\vec{r}) e^{+i\vec{q}\,\vec{r}}\, d\vec{r} \right|^2$$

où $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q})$ est la section efficace pour la diffusion de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ($\vec{k}_f$ est le vecteur d'onde final du neutron, $\vec{k}_i$ le vecteur d'onde initial);
$M(\vec{r})$ est la densité d'aimantation par unité de volume.

Les mesures de diffraction de neutrons sur le fer et le nickel ont montré que les porteurs magnétiques sont principalement les éléctrons d. En effet, la transformation de Fourier des résultats expérimentaux fournit une distribution spatiale de moments très voisine d'une distribution atomique d. Cependant à cette distribution d importante au centre de la zone de Wigner-Seitz s'ajoute en bord de zone une polarisation faible et de signe opposé à la contribution prédominante. On l'attribue aux électrons s, bien que sa distribution spatiale soit inconnue. Son importance totale ne dépasse pas 10% de la polarisation totale mesurée par aimantation à saturation.

Les mesures de diffusion neutronique sur les alliages ferromagnétiques ont permis de déterminer qualitativement l'extension de la perturbation magnétique introduite par chaque impureté. Les alliages sont supposés suffisamment dilués pour que les perturbations magnétiques introduites par les impuretés puissent diffuser indépendamment les neutrons. La section effi-

cace de diffusion magnétique est proportionnelle à $|\Delta\mu(\underset{\sim}{q})|^2$ où $\Delta\mu(\underset{\sim}{q})$ est la transformée de Fourier de la perturbation $\Delta\mu(\underset{\sim}{r})$ résultant d'une impureté située à l'origine.

Un simple examen de la variation de $\Delta\mu(\underset{\sim}{q})$ en fonction de $|q|$ donne une idée de l'extension de la perturbation magnétique introduite par chaque impureté (alliages de nickel, voir Low 1969; alliages de cobalt avec la première série de transition, voir Cable et Hicks 1970) :

- si $\Delta\mu(\underset{\sim}{q})$ varie avec $|q|$ comme le facteur de forme, la perturbation est localisée (Ni Co, Fe, Mn; Co Fe)

- si $\Delta\mu(\underset{\sim}{q})$ varie avec $|q|$ sur une échelle beaucoup plus large que celle de la variation du facteur de forme, alors la perturbation est étendue (alliages avec états liés virtuels).(voir fig. I-3)

Cependant, il est assez difficile de déterminer quantitativement la variation $\Delta m(\underset{\sim}{r})$ du moment magnétique introduite par un atome d'impureté situé à l'origine (voir Campbell 1966; Gautier 1972). Soit $\Delta m(\underset{\sim}{q})$, la transformée de Fourier de $\Delta m(\underset{\sim}{r})$; soit $F(\underset{\sim}{q})$ la transformée de Fourier du facteur de forme $F(\underset{\sim}{r})$; $\Delta\mu(\underset{\sim}{q})$ s'écrit :

$$\Delta\mu(\underset{\sim}{q}) = F(\underset{\sim}{q})\ \Delta m(\underset{\sim}{q})$$

Si l'on se place dans le cas le plus favorable d'une perturbation étendue telle que $\Delta m(\underset{\sim}{q})$ est non nul dans une région des valeurs de $\underset{\sim}{q}$ pour laquelle les facteurs de forme $F(\underset{\sim}{q})$ sont à peu près constants, les sections efficaces expérimentales sont alors déterminées par :

$$\Delta\mu(\underset{\sim}{q}) \simeq \Delta m(\underset{\sim}{q}) = \sum_{\underset{\sim}{\lambda}} \Delta m(\underset{\sim}{\lambda})\ e^{i\underset{\sim}{q}\underset{\sim}{\lambda}}$$

$$|\Delta\mu(\underset{\sim}{q})|^2 \simeq \sum_{\underset{\sim}{\lambda},\underset{\sim}{\mu}} \Delta m(\underset{\sim}{\lambda})\ \Delta m(\underset{\sim}{\mu})\ \frac{\sin q|\lambda-\mu|}{q|\lambda-\mu|}$$

où $\underset{\sim}{\lambda}$ et $\underset{\sim}{\mu}$ désignent les sites.

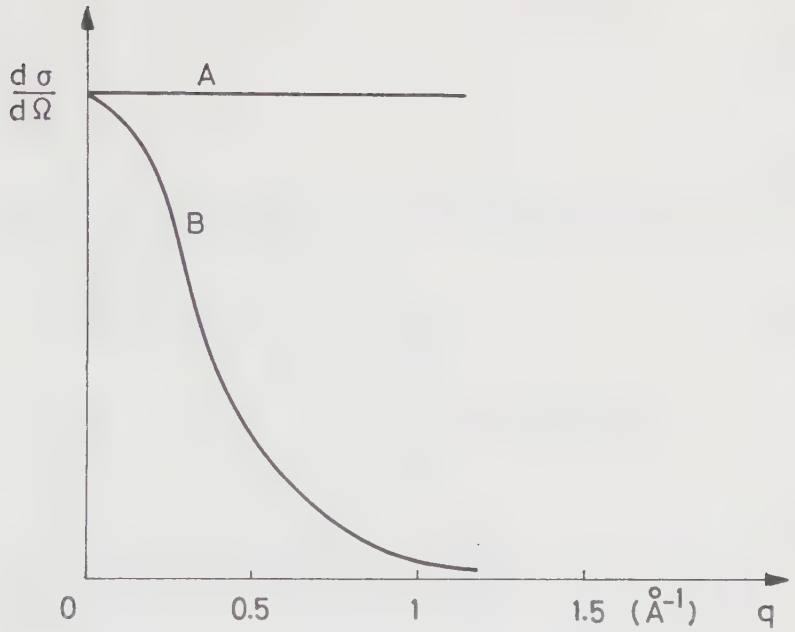


Fig.I.3 : Diffusion des neutrons dans les alliages de nickel (schématique, d'après Low 1969)

A - alliages Ni Co, Fe, ...

B - alliages Ni Cr, V, Ru, ...

En fait, les mesures faites sur les échantillons polycristallins déterminent seulement une moyenne sur les différentes orientations des vecteurs $\underset{\sim}{q}$

$$\frac{1}{4\pi}\int \Delta\mu(\underset{\sim}{q})\,d\Omega_q = \sum_{\underset{\sim}{\lambda}} \Delta m(\underset{\sim}{\lambda})\,\frac{\sin q|\lambda|}{q|\lambda|}$$

$$\frac{1}{4\pi}\int |\Delta\mu(\underset{\sim}{q})|^2\,d\Omega_q = \sum_{\underset{\sim}{\lambda},\,\underset{\sim}{\mu}} \Delta m(\underset{\sim}{\lambda})\,\Delta m(\underset{\sim}{\mu})\,\frac{\sin q|\lambda-\mu|}{q|\lambda-\mu|}$$

La distribution des moments peut être alors calculée par une méthode des moindres carrés à partir d'une distribution donnée de $\Delta m(\underset{\sim}{\lambda})$ et les sections efficaces calculées peuvent être comparées avec celles trouvées par l'expérience. Cependant la détermination des moments n'est pas sûre : plusieurs distributions peuvent être consistantes avec les mêmes résultats expérimentaux. L'incertitude provient du manque de précision des mesures et du champ trop étroit de vecteurs $\underset{\sim}{q}$ où l'on s'est restreint jusqu'à maintenant.

Il reste que la diffusion neutronique a fourni jusqu'ici des indications qualitatives précieuses sur l'extension de la perturbation magnétique autour de l'impureté.

b) Mesures de champs hyperfins .

Les mesures de RMN et d'effet Mössbauer permettent d'étudier la distribution locale des moments magnétiques autour d'une impureté. Des études de champs hyperfins par effet Mössbauer ont été faites récemment sur un certain nombre d'alliages de nickel par les équipes de Darmstadt (Erich et al. 1969), d'Oak Ridge (Love et al. 1971; Tansil et al. 1972), d'Osaka (Schibuya et al. 1972) et de Nancy (Janot et Scherrer 1970); l'analyse de ces mesures est souvent problématique et les renseignements obtenus sur la structure électronique des alliages sont assez ténus;

aussi nous n'examinerons pas ces résultats. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux mesures de résonance.

A l'aide des mesures de RMN, on peut déterminer :

- les valeurs des champs, soit sur l'impureté, soit sur les atomes de la matrice voisins de l'impureté;
- les temps de relaxation (T_1 et T_2), soit des impuretés, soit des atomes de la matrice.

Les fréquences de résonance des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt ont été déterminées par Kontani et Itoh (1967). Mais dans l'impossibilité où l'on est de séparer les contributions s et d, la donnée des champs sur les impuretés n'apporte aucun renseignement sur la structure électronique de ces impuretés. L'étude des temps de relaxation des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt constitue une partie de notre travail; nous en traiterons dans la troisième partie de cette introduction et dans le chapitre IV. Nous rappellerons ici l'interprétation qualitative que l'on peut donner des raies satellites d'une matrice ferromagnétique.

Une impureté sur le site cristallin R_λ induit une variation des aimantations s($\Delta\mu_s$) et d($\Delta\mu_d$) (dans un ferromagnétique même en l'absence de champ extérieur appliqué, ces aimantations ne sont pas nulles); il s'en suit une variation $\Delta\nu_\lambda$ de la fréquence de résonance nucléaire :

$$\Delta\nu_\lambda = H_s \, \Delta\mu_s(\lambda) + H_d \Delta\mu_d(\lambda)$$

où H_s et H_d représentent les champs hyperfins s et d.

Ce déplacement de fréquence pourra être observé s'il est assez grand par rapport à la largeur de la raie centrale due aux noyaux non perturbés par l'impureté. La séparation des contributions s et d à $\Delta\nu_\lambda$ est problématique (voir chapitre III) on connaît l'ordre de grandeur de μ_d ($\mu_d \simeq 10\mu_s$); mais il est difficile de calculer de façon précise le rapport des variations

des aimantations; d'autre part, l'ordre de grandeur de H_s par rapport à H_d ($H_s \simeq 10H_d$) (voir chapitre IV) fait penser que les deux contributions à $\Delta\nu_\lambda$ pourraient être du même ordre de grandeur.

Il demeure que l'étude des raies satellites d'une matrice ferromagnétique permet de tester qualitativement l'extension de la perturbation magnétique introduite par chaque impureté et de déceler l'existence éventuelle d'interactions entre paires (ou amas) d'impuretés. Des mesures de RMN ont été effectuées sur un certain nombre d'alliages de nickel (Bennett and Streever 1962; Streever and Uriano 1965, 1966; Streever 1968; Kubo et al. 1967; Ogawa and Smit 1971) et de cobalt (La Force et al. 1961; Koi et al. 1961; Day 1964; Kobayashi et al. 1966; Riedi et al. 1969; Kubo and Itoh 1967, 1970; Nasu et al. 1971; Yasuoka et al. 1971). Toutes ces mesures ont montré dans les alliages avec e.l.v. l'existence de satellites relativement éloignés de la raie centrale de la matrice. Mais faute d'une étude assez précise de l'intensité des satellites en fonction de la concentration, l'attribution de ces satellites aux premiers (deuxièmes...) voisins d'une impureté est souvent assez arbitraire. Aussi, avons-nous repris l'étude systématique de l'influence des impuretés d sur la résonance du Co^{59} dans le cobalt (Durand 1971) en nous attachant à préciser la dépendance en concentration des satellites observés : nous en avons conclu que, dans les alliages avec e.l.v., la perturbation s'étend jusqu'aux deuxièmes voisins (au moins) d'une impureté isolée; en outre, on observe des effets de paires (ou d'amas) donnant naissance à des satellites très larges et très éloignés de la raie centrale (voir chapitre III).

I.2.- Phénomènes de transport et mesures de chaleur spécifique dans les alliages de nickel et de cobalt.

L'étude des alliages de métaux normaux avec des éléments de transition a montré que, lorsqu'un e.l.v. est centré au niveau de Fermi, on observe un maximum de la résistivité résiduelle et, corrélativement, un changement de signe du pouvoir thermoélectrique; en outre, il apparaît un maximum pour l'augmentation de chaleur spécifique introduite par l'impureté. On a rendu compte de ces phénomènes dans une théorie de la diffusion des électrons libres par un potentiel central, où la résistivité résiduelle, le pouvoir thermoélectrique et l'augmentation de chaleur spécifique électronique sont exprimés en fonction des déphasages (voir références dans Gautier 1973). Ces formules ne sont pas applicables pour des matrices de transition et a fortiori pour des matrices ferromagnétiques. Il faut alors tenir compte, pour l'interprétation des mesures, de la structure des bandes intervenant au niveau de Fermi. On est parvenu à séparer les contributions des bandes ↑ et ↓ pour les phénomènes de transport dans les alliages de nickel et de cobalt. Les résultats obtenus par les mesures de résistivité, de pouvoir thermoélectrique, de magnétorésistance et d'anisotropie spontanée de résistivité résiduelle apparaissent cohérents et en concordance avec ce que l'on savait sur la distribution des moments magnétiques et sur la structure électronique des impuretés, aussi bien pour les alliages sans états $d_{\uparrow}$ au niveau de Fermi que pour les alliages avec e.l.v. L'interprétation des mesures de chaleur spécifique demeure plus qualitative.

I.2.1. Les phénomènes de transport dans les alliages de nickel et de cobalt

a) La résistivité électrique.

Nous rappelons brièvement les hypothèses du modèle de conduction à deux bandes avant de présenter les résultats obtenus pour les alliages de nickel avec la première série de transition.

Modèle de conduction à deux bandes.

Ce modèle a été suggéré par Mott (1935-1936). Dans un métal de transition, le courant électrique est transporté principalement par les électrons s et la résistivité est due en majeure partie aux transitions de la bande s vers la bande d des électrons au niveau de Fermi. La masse effective m_d^* est beaucoup plus grande que la masse effective m_s^*. Les électrons d sont donc beaucoup moins mobiles que les électrons s et le courant d peut être négligé. Dans un métal de transition ferromagnétique, les densités d'états au niveau de Fermi sont différentes pour les demi-bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$. Les possibilités de diffusion s-d sont donc en général différentes pour les électrons $s_\uparrow$ et $s_\downarrow$. On doit s'attendre à ce que les électrons $s_\uparrow$ et $s_\downarrow$ conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes.

Une étude plus précise des différents mécanismes de diffusion contribuant à la résistivité dans les ferromagnétiques a amené Campbell et al (1967) à introduire un terme de résistivité de mélange de spin :

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = \frac{m^*}{ne^2 \tau_{\uparrow\downarrow}}$$

où m^* est la masse effective moyenne des deux bandes de conduction, n désigne le nombre d'électrons de conduction et $\tau_{\uparrow\downarrow}$ est le temps de relaxation de mélange.

Le terme de mélange de spin tend à égaliser les deux courants. La résistivité mesurée s'écrit :

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \qquad (I6)$$

Nous précisons dans le chapitre II les divers mécanismes de diffusion intervenant dans chaque bande. Il faut noter dès à présent que les résistivités $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ ne désignent pas que les contributions intrabandes, mais recouvrent des termes de couplage électrons- magnons et électrons-électrons.

Dans le cas d'un alliage binaire, avec une concentration c en impureté, on suppose que la loi de Mathiessen est vérifiée pour chaque bande de conduction σ ($\uparrow$,$\downarrow$); d'où :

$$\rho_{\sigma} = \rho_{m\sigma} + c\rho_{\sigma}^{\circ}$$

où $c\rho_{\sigma}^{\circ}$ est la résistivité due aux impuretés et $\rho_{m\sigma}$ représente la contribution de la matrice.
On suppose que toute la variation de ρ_{σ} en fonction de la température est due à la matrice. On suppose en outre que le terme $\rho_{\uparrow\downarrow}$, variable en fonction de la température, est dû uniquement à la matrice.

La cohérence de ces hypothèses doit être vérifiée dans toute méthode utilisée pour séparer les contributions ρ_{σ}. Nous exposerons dans le chapitre II les méthodes de séparation que nous avons été amené à mettre au point dans notre étude sur les résistivités des alliages de nickel et de cobalt. Nous citons ici les résultats obtenus par Campbell et Fert (1968) pour les alliages de nickel avec la première série de transition.

Résistivités résiduelles ρ_{σ}° pour les alliages de nickel avec la première série de transition.
(Campbell et Fert 1968; Fert 1970) (voir Fig.I 4)

Les résistivités résiduelles pour chaque bande correspondent bien à ce que l'on savait de la structure électronique de

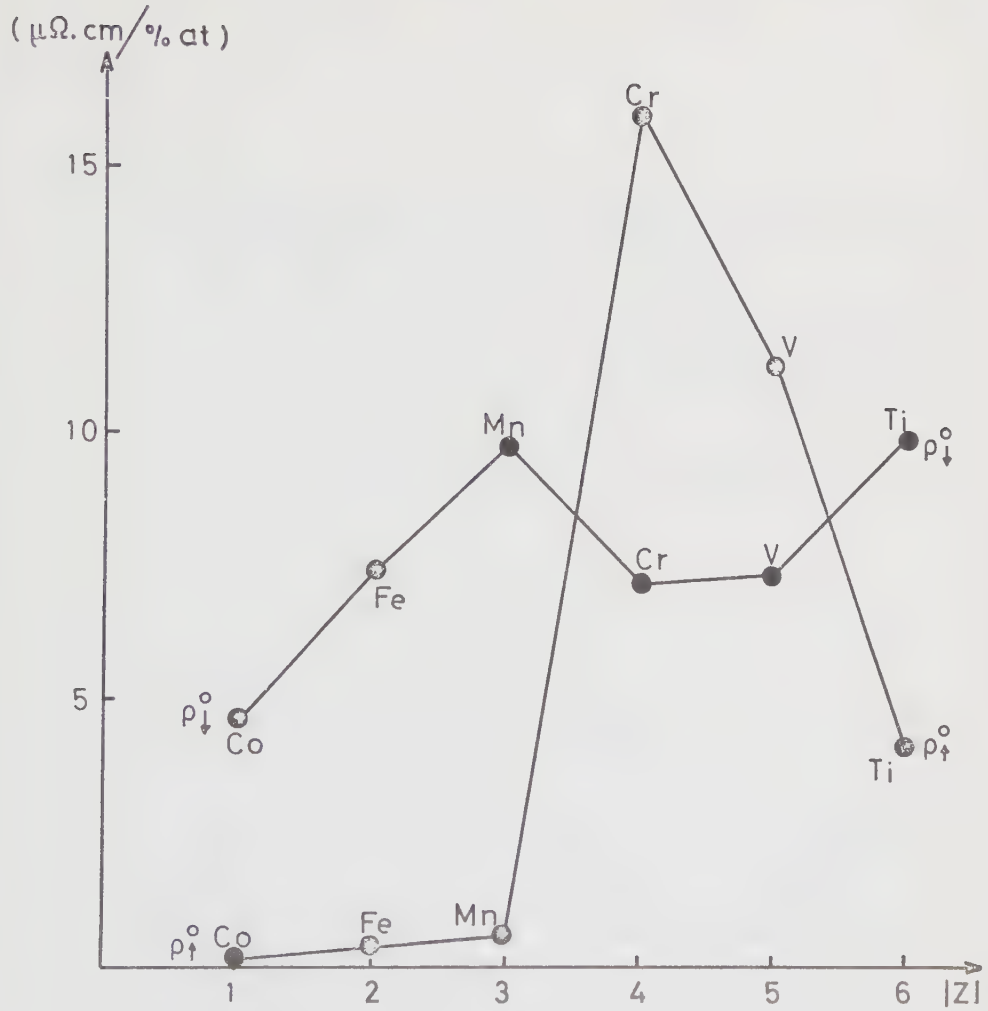


Fig.I.4 : Résistivités associées aux bandes ↑ et ↓ pour les éléments de la première série de transition dans le nickel (d'après Fert 1970).

ces alliages :

- pour les alliages Ni Co, Fe, Mn, on a $\rho^{\circ}_{\downarrow} \gg \rho^{\circ}_{\uparrow}$, ce qui était prévisible, étant donné la forte densité d'états $d_{\downarrow}$ au niveau de Fermi. Pour les bandes $d_{\uparrow}$, les ferromagnétiques forts sont équivalents à des métaux nobles : n'interviennent que les transitions s-s.

- pour les alliages avec l'e.l.v. (Ni Cr), on constate un accroissement brusque de $\rho^{\circ}_{\uparrow}$, qui s'explique par l'intervention au niveau de Fermi de l'e.l.v. $s_{\uparrow}$ $d_{\uparrow}$.
Cet accroissement est maximal quand l'e.l.v. est centré au niveau de Fermi. En effet, en supposant que la densité d'états associée aux e.l.v soit lorentzienne (ce qui implique que l'état lié soit suffisamment loin du haut de bande d), on a :

$$\rho^{\circ}_{\uparrow} = \frac{20\,\pi}{n_s\, k_F} \quad \frac{1}{1+x^2} \quad \text{(en unités atomiques), avec}$$

$$x = \frac{\epsilon_F - \epsilon_d}{\Delta} \qquad \text{(I.7)}$$

$\rho^{\circ}_{\uparrow}$ sera donc maximal quand $\epsilon_F = \epsilon_d$; c'est-à-dire pour les Ni Ru, Ni Os, (où $Z_{\uparrow} = -2.5$)

Nous avons obtenu pour les alliages de nickel avec les deuxième et troisième séries de transition et pour les alliages de cobalt avec les impuretés des trois séries de transition, des décompositions analogues à celle obtenue par Campbell et Fert pour les alliages de nickel avec la première série (Cadeville et Durand 1968; Léonard et al. 1969; Durand et Gautier 1970). Nous les présentons dans le chapitre III.

b) Le pouvoir thermoélectrique.

Les mesures de pouvoir thermoélectrique dans les alliages de nickel et de cobalt s'interprètent d'après un modèle analogue à celui utilisé pour les résistivités. On sait que le pouvoir thermoélectrique de l'impureté i est relié à la résistivité $\rho^{\circ}_{i\sigma}$ par la formule de Mott :

$$S^{\circ}_{i\sigma} = -\frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T \left.\frac{\partial \mathrm{Log}\rho^{\circ}_{i\sigma}}{\partial \epsilon}\right|_{\epsilon=\epsilon_F} \qquad \text{(I 8)}$$

Il s'agit donc de décomposer les contributions au P.T.E. des

deux bandes qui interviennent à basse température de la façon suivante :

$$S^\circ = \frac{S^\circ_\uparrow \rho_\downarrow + S^\circ_\downarrow \rho_\uparrow}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow} \qquad (I\ 9)$$

Cette décomposition a pu être faite à partir de mesures sur des alliages ternaires à basse température et de mesures sur des alliages binaires à la température ambiante. On observe un changement de signe pour $S^\circ_\uparrow$ (correspondant au maximum de $\rho^\circ_\uparrow$) quand l'e.l.v. traverse le niveau de Fermi.

Les mesures de P.T.E. permettent en outre une estimation de la demi-largeur Δ et de la position de l'état lié virtuel $s_\uparrow$ $d_\uparrow$ dans une approximation lorentzienne. Les ordres de grandeur ainsi trouvés pour Δ et $\varepsilon_F - \varepsilon_d$ concordent avec les estimations théoriques.(voir Léonard 1968; Farrel and Greig 1970; Cadeville et al 1969, 1970, 1971)

c) Autres propriétés de transport.

D'autres propriétés de transport dans les alliages de nickel avec les métaux de transition de la première série ont été interprétées, à l'aide de modèles très simples, de façon parfaitement cohérente avec les valeurs de $\alpha = \frac{\rho^\circ_\downarrow}{\rho^\circ_\uparrow}$ déterminées pour chaque impureté. (voir l'article de revue de Fert et Campbell 1971). Mentionnons les mesures d'anisotropie spontanée de résistivité où l'on trouve que le rapport $\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{//} - \rho_\perp}{\rho_\perp}$ est proportionnel à la quantité α-1 (Campbell 1970, Campbell et al, 1970), les mesures de magnétorésistance (Fert 1970), d'effet Hall ordinaire et extraordinaire (Fert and Jaoul 1972), de conductivité thermique (Farrel and Greig 1969).

Le modèle de conduction à deux bandes utilisé pour l'interprétation des phénomènes de transport dans les alliages de nickel avec les métaux de la première série de transition a donc un sens physique réel et il permet d'expliquer de façon très satisfaisante la structure électronique de ces alliages.

Nous montrerons dans le chapitre II qu'il en est de même pour les alliages de nickel avec les éléments des deux autres séries de transition et pour les alliages de cobalt.

I.2.2. Les mesures de chaleur spécifique dans les alliages de nickel.

On sait que, dans les alliages de métaux normaux avec les éléments de transition, un e.l.v. au niveau de Fermi se manifeste par un maximum de l'augmentation de chaleur spécifique $\Delta\gamma$ introduite par l'impureté. Dans une approximation d'électrons libres, $\Delta\gamma$ s'exprime en fonction du déphasage δ_2 :

$$\Delta\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \frac{10}{\pi} \frac{d\delta_2}{d\varepsilon}(\varepsilon_F) \qquad (I\ 10)$$

avec $\frac{d\delta_2}{d\varepsilon}(\varepsilon_F) = (1 + x^2)\Delta^{-1}$, où $x = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_d}{\Delta}$, et 2Δ est la largeur de l'e.l.v.

Les mesures de chaleur spécifique sur les alliages de nickel avec des impuretés de transition (Caplain et al. 1973) ont mis en évidence un maximum de $\Delta\gamma$ correspondant à l'apparition de l'e.l.v. au niveau de Fermi (Ni Cr, Ni Ru, Ni Os).

Les formules (I 10) ne sont pas applicables dans le cas des alliages à base de nickel. L'accroissement $\Delta\gamma$ mesuré est dû aux deux groupes de bandes :

$$\Delta n(\varepsilon_F) = \Delta n_{\uparrow}(\varepsilon_F) + \Delta n_{\downarrow}(\varepsilon_F)$$

et il n'est pas possible de séparer les contributions ↑ et ↓. En fait, d'après les mesures d'aimantation, lorsque l'alliage présente un e.l.v., il y a peu d'états déplacés dans les bandes ↓ : $Z_{\downarrow}$(Ni Cr) = 0; $Z_{\downarrow}$(Ni Ru) = 0.45; $Z_{\downarrow}$(Ni Os) = 0.10. Ces électrons de spin ↓ sont donc soumis à un potentiel d'impureté faible et attractif. $\Delta n_{\downarrow}(\varepsilon_F)$ est petit, si bien que, qualitativement, le modèle de bandes rigides est applicable dans

ce cas, même pour les alliages avec e.l.v. Les mesures de chaleur spécifique permettent alors d'évaluer, de façon approchée, la densité d'états d'un e.l.v. au voisinage du niveau de Fermi.

I.3.- Temps de relaxation des impuretés de transition dans le nickel ou le cobalt.

Le temps de relaxation spin-réseau dans un métal de transition est la somme de trois contributions principales : un terme de contact s; un terme d dû à la polarisation des couches internes et un terme orbital d. Nous étudierons ces contributions de façon plus technique dans le chapitre IV, lorsque nous analyserons nos mesures de temps de relaxation d'impuretés de transition dans le nickel et le cobalt. Nous nous contentons de montrer ici comment ces mesures peuvent être corrélées à ce que l'on sait sur la structure électronique des impuretés dissoutes dans le nickel ou le cobalt. (Durand et al. 1972).

Les ferromagnétiques forts présentent un cas favorable pour une telle étude. En effet, la contribution des électrons d est nulle, car elle est proportionnelle au produit $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F)n_{d\downarrow}(\varepsilon_F)$. Par ailleurs, des calculs ont montré que, pour le nickel, le terme de contact s est très petit devant les contributions orbitales (Moriya 1964; Walstedt et al. 1966). Dans le nickel et le cobalt, la relaxation est donc due essentiellement aux processus orbitaux $d_\downarrow$.

La situation doit être la même pour la relaxation d'impuretés telles que le cobalt dans le nickel : l'écran est nul dans les bandes $\uparrow$; les bandes $d_\uparrow$ demeurent donc pleines. La relaxation doit être la même que pour la matrice, compte tenu des facteurs correctifs pour les différents champs orbitaux et pour les variations de la densité d'états $n_{d\downarrow}(\varepsilon_F,0)$ dues à l'écran de l'excès de charge Z introduit par l'impureté.

Par contre, pour des alliages présentant des e.l.v. au

niveau de Fermi, la densité d'états $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F,0)$ n'est plus nulle sur le site de l'impureté. La relaxation de telles impuretés sera donc la somme de contributions d de polarisation de coeur, de termes orbitaux $d_\uparrow$ et de termes orbitaux $d_\downarrow$. Compte tenu des valeurs des champs pour l'impureté, il faut donc s'attendre à un accroissement très net du taux de relaxation.

Une analyse des temps de relaxation expérimentaux des impuretés de transition dans le nickel est en accord semi-quantitatif avec de telles prévisions. Dans le cas d'alliages présentant des e.l.v., en particulier, il est possible de montrer que la densité d'états $d_\uparrow$ est égale ou supérieure à celle des états $d_\downarrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté; on peut aussi déduire un ordre de grandeur de l'amplitude, sur le site de l'impureté, des états localisés d, en accord avec les mesures de RMN et de diffusion neutronique.

Conclusion .

Les différentes mesures expérimentales que nous avons analysées imposent de classer les alliages à base de nickel et de cobalt en deux groupes :

- les alliages sans e.l.v. : pas ou peu d'écran dans les bandes $d_\uparrow$; l'écran magnétique est localisé sur le site de l'impureté;
- les alliages avec e.l.v. : l'écran est important dans les bandes $d_\uparrow$; l'écran magnétique est étendu et les impuretés interagissent fortement entre elles.

II.- Etudes théoriques de la structure électronique des alliages dilués à base de métaux de transition ferromagnétiques.

Nous avons vu que, par suite de la forte densité d'états d, l'écran dans les alliages dilués à base de métaux de transition, se fait principalement dans les bandes d. Dans une première étape, différents modèles ont été utilisés pour étudier la charge d'écran dans des bandes étroites calculées dans une approximation de liaisons fortes. Dans une seconde étape, les calculs ont tenu compte de l'hybridation entre les bandes s et d; cette étape a constitué un progrès important pour le calcul de la structure des e.l.v.

Un certain nombre de difficultés restent à surmonter pour le calcul des états d'impuretés dans les métaux de transition ferromagnétiques; nous les mentionnerons en conclusion.

II.1. L'écran dans les bandes étroites.

Nous rappelons brièvement les différents modèles utilisés pour le calcul de la structure électronique des alliages à base de métaux de transition, puis les modèles mis en oeuvre dans le cas des alliages de nickel avec la première série de transition

II.1.1. Les alliages à base de métaux de transition.

Nous nous contenterons d'énumérer les hypothèses faites, le formalisme employé et les résultats obtenus quand la structure de bandes du métal pur est décrite par une seule bande en liaisons fortes ou par plusieurs bandes dégénérées. (voir exposé plus détaillé dans Gautier 1973).

a) Une seule bande en liaisons fortes.

On suppose que la structure de bandes du métal pur est constituée par une seule bande de liaisons fortes issues d'orbitales atomiques non dégénérées. On suppose en outre que le potentiel d'impureté est localisé. Toutes les propriétés physiques s'interprètent alors en fonction d'un seul déphasage δ défini en fonction de la structure de bandes du métal pur par :

$$\delta(\varepsilon) = -\mathrm{Arg}(1 - V\,G_o(o)) = \mathrm{Arc\ tg}\ \frac{-\pi V n(\varepsilon)}{1-VF(\varepsilon)} \qquad (I\ 11)$$

où V est le potentiel perturbateur, $n(\varepsilon)$ la densité d'états

et $G_o(o) = \langle o\,|(\varepsilon - H_o + i\eta)^{-1}|\,o\rangle = \int \frac{n(\varepsilon')d\varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon' + i\eta} = F(\varepsilon) - i\pi n(\varepsilon)$

avec $F(\varepsilon) = \mathcal{P}\int \frac{n(\varepsilon')d\varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon'}$.

Le déphasage présente une discontinuité, pour un potentiel V donné, pour une valeur de ε_ℓ telle que $1 = VF(\varepsilon_\ell)$. On peut distinguer deux cas selon la valeur du potentiel V :

- V est assez fort pour créer un état lié (ε_ℓ est hors de la bande d). La probabilité de présence d'un électron dans l'état lié sur le site de l'impureté est donnée par :

$$|A(o)|^2 = \frac{F^2(\varepsilon_\ell)}{\left|\frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon_\ell}} \qquad (I\ 12)$$

où $A(o) = \langle \phi_o | \Psi \rangle$

ϕ_o étant l'orbitale atomique de l'impureté, et $\Psi = \sum A_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{r})$ étant la fonction d'onde perturbée.
La formule (I 12) permet d'étudier la localisation de cet état lié.

- V n'est pas assez fort pour extraire un état lié de la bande,

mais ε_ℓ a une valeur comprise entre les énergies de bas (ε_b) et de haut (ε_t) de bande. Il se produit alors une résonance dans la bande d, du même genre que celle qui a été étudiée dans une approximation d'électrons libres.

Si les fonctions $n(\varepsilon)$ et $F(\varepsilon)$ sont à variation lente autour de ε_ℓ, la variation de densité d'états pour ε voisin de ε_ℓ peut être approchée par une lorentzienne de demi-largeur Δ et centrée sur ε_ℓ. La charge déplacée $Z(\varepsilon)$ s'écrit :

$$Z(\varepsilon) = \frac{\delta(\varepsilon)}{\pi} = \frac{1}{\pi} \text{ Arc tg } \frac{-\pi V n(\varepsilon)}{1-VF(\varepsilon)} \qquad \text{(I 13)}$$

D'où l'expression de $\frac{\partial n(\varepsilon, c \to 0)}{\partial c}$, la variation de densité d'états :

$$\frac{\partial n(\varepsilon, c \to 0)}{\partial c} = \frac{d}{d\varepsilon} Z(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + (\varepsilon - \varepsilon_\ell)^2} \qquad \text{(I 14)}$$

avec $\Delta = \dfrac{\pi n(\varepsilon_\ell)}{F'(\varepsilon_\ell)}$.

b) Plusieurs bandes dégénérées traitées en liaisons fortes.

Le modèle précédent est généralisé au cas de plusieurs bandes dégénérées. La charge déplacée s'écrit alors :

$$Z(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_\Gamma p_\Gamma \, \delta(\varepsilon, \Gamma) \qquad \text{(I 15)}$$

où $\delta(\varepsilon,\Gamma)$ est le déphasage associé à la représentation irréductible Γ du groupe ponctuel du cristal (de dimension p_Γ). Pour un cristal cubique, on a $\Gamma = \Gamma_{12}$ et $\Gamma = \Gamma'_{25}$
Si le potentiel est localisé, la formule (I 11) reste valable pour le déphasage associé à chaque représentation Γ

$$\delta(\varepsilon,\Gamma) = -\text{Arg}(1 - V(\Gamma)\, G_o(0,\Gamma)) \qquad \text{(I 16)}$$

En général, on néglige la différence entre $V(\Gamma_{12})$ et $V(\Gamma'_{25})$.

II.1.2. Les alliages de nickel avec les métaux de transition.

Un certain nombre de calculs ont été effectués pour rendre compte de l'apparition d'e.l.v. dans les alliages de nickel avec les éléments de la première série de transition. Puis, on a montré que l'effet de l'extension et de la stabilité des couches d quand on passe des impuretés de la première série de transition aux impuretés de la troisième série peut suffire à expliquer l'effet de période dans les alliages de nickel.

a) Alliages de nickel avec la première série de transition.

La structure électronique des alliages de nickel avec les métaux de la première série de transition a été discutée qualitativement par Friedel (1958) et étudiée à partir de modèles simplifiés de structure de bandes (bandes paraboliques traitées en liaisons fortes), en utilisant soit la méthode de perturbation self-consistente pour de petites valeurs de $|Z|$ (Gautier 1964; Hayashi et Shimizu 1969), soit la méthode de Slater-Koster (1954) (Kanamori 1965, Moriya 1967, Campbell et Gomes 1967). Dans ce dernier cas, le potentiel perturbateur V introduit par l'impureté et son écran est supposé localisé sur la cellule de l'impureté. Il est alors déterminé par ses éléments de matrice entre fonctions atomiques de l'impureté de spin σ. Les potentiels V_σ sont obtenus :

- en supposant que $V_\uparrow - V_\downarrow$ est proportionnel à la variation de l'aimantation sur l'impureté;
- en supposant réalisée la self-consistence sur la cellule de l'impureté (Kanamori 1965; Moriya 1967) ou en imposant la règle d'écran de Friedel (Campbell et Gomes 1967).

Ces études ont permis de montrer, dans les alliages de nickel avec les métaux de la première série de transition, l'existence d'e.l.v. pour des valeurs de $|Z|$ suffisamment grandes ($|Z| > 4$).

Le moment magnétique a alors tendance à être de signe opposé à celui de la matrice (Campbell et Gomes 1967) en accord avec les expériences de diffraction neutronique.

Un calcul a été fait à partir d'une structure de bandes d réaliste (Hayakawa 1967) déduite par le schéma d'interpolation de Slater-Koster (1954) des calculs de Wakoh et Yamashita (1964). Le potentiel est déterminé à l'aide d'une méthode de mélange de configurations et la self-consistence est assurée sur la cellule centrale et ses premiers voisins. Les résultats obtenus pour le moment magnétique sur la cellule de l'impureté sont en accord qualitatif avec ceux de Campbell et Gomes (1967) Mais du fait que la règle de Friedel n'est pas satisfaite, la variation de densité électronique obtenue sur les premiers voisins de l'impureté n'a probablement pas de signification physique.

b) Effet de période dans les alliages de nickel avec les métaux de transition.
(Demangeat et Gautier 1970).

La structure de bandes de l'alliage est déterminée à partir de la structure du nickel calculée en liaisons fortes par Fletcher (1952), en négligeant tout effet d'hybridation s-d. On suppose que le potentiel perturbateur est localisé sur le site de l'impureté et sur ses premiers voisins. Les $V_\sigma(0)$ et $V_\sigma(1)$ sont déterminés de façon self-consistente, en leur imposant les conditions suivantes :

- la règle de Friedel;
- la self-consistence sur la cellule de l'impureté en tenant compte de l'extension et de la stabilité des couches d de l'impureté;
- $V_\uparrow(0) - V_\downarrow(0)$ et $V_\uparrow(1) - V_\downarrow(1)$ sont proportionnels à la variation de l'aimantation sur le site de l'impureté et (respectivement) sur ses proches voisins.

L'étude de la variation de la structure électronique des impuretés dissoutes dans le nickel en fonction de la stabilité et de l'extension spatiale des couches d montre que ces paramètres suffisent à expliquer l'effet de période observé expérimentalement dans les alliages de nickel avec les métaux de transition.

II.2.- L'hybridation s-d .

Pour les alliages à base de métaux de transition ne présentant pas d'e.l.v., on peut négliger l'hybridation entre bandes s et d de la matrice. Mais la largeur des e.l.v. calculée est alors beaucoup trop petite. (Riedinger et Gautier 1970). Il faut tenir compte de l'hybridation s-d dans la matrice pour le calcul de la structure de l'e.l.v. Ces calculs ont été faits dans le cas d'une matrice noble ou de transition et dans le cas d'une matrice ferromagnétique.

II.2.1. Matrice noble ou de transition.

Un modèle faisant intervenir l'hybridation s-d dans la matrice a été développé pour les alliages à base de métaux nobles ou de transition (Riedinger 1971). La structure de bandes du métal pur est décrite dans une base composéed'ondes planes orthogonalisées,hybridées avec des bandes d traitées en liaisons fortes. En ne faisant aucune approximation sur la localisation du potentiel d'impureté mais en négligeant les déphasages s-p, Riedinger a obtenu une formulation pour la fonction de Green de l'alliage et pour la charge déplacée. Les déphasages s-p ne sont pas fondamentaux dans le cas d'un état résonnant (Riedinger 1970).

Le modèle est utilisé pour l'étude de la structure de l'e.l.v. dans une matrice de cuivre. Le calcul aboutit aux conclu-

sions suivantes :

- les deux e.l.v. obtenus pour les symétries Γ_{12} et Γ'_{25} sont différents par la forme et la position;
- du fait de la proximité de la bande d, l'e.l.v. n'est pas lorentzien;
- l'e.l.v. a une largeur de 0.3 eV;
- la largeur de l'e.l.v. est due principalement à l'hybridation s-d dans la matrice.

Le schéma d'hybridation utilisé pour ces calculs a été justifié de façon formelle par Kanamori et al.(1970) et Gautier (1971).

II.2.2. Matrice ferromagnétique.

Un tel modèle peut être étendu au cas des alliages magnétiques. Ainsi la structure de l'e.l.v. a été calculée dans le cas du chrome dans le nickel (Demangeat et al.1972, Demangeat 1973). La structure de bandes du nickel a été calculée d'après un schéma d'interpolation de Mueller (1967)-Zornberg (1970). Le potentiel d'impureté (supposé localisé et à symétrie sphérique) est déterminé de la façon suivante :

- on suppose que les éléments de matrice entre les orbitales d et les ondes planes orthogonalisées sont indépendants du spin
- on impose une condition d'échange (I 17) reliant les éléments de matrice V_{dd} de spin opposés;
- on néglige les éléments de matrice V_{ss}; ces éléments sont négligeables quand l'e.l.v. est étroit et que son centre est proche du niveau de Fermi (Riedinger 1970);
- le potentiel V(r) est obtenu par combinaison linéaire de configurations atomiques entières, avec un paramètre λ déterminé par la règle d'écran de Friedel.

du niveau de Fermi. Un certain nombre de problèmes demeurent, qui limitent une comparaison quantitative entre les calculs et l'ensemble des résultats expérimentaux.
Nous énumérons les difficultés rencontrées dans les calculs utilisant un schéma d'hybridation s-d.

a) Certaines limitations proviennent du calcul de structure de bandes du métal pur. Le schéma d'interpolation de Mueller-Zornberg décrit le spectre d'énergie et non les fonctions d'ondes. Un essai a été tenté pour lever cette insuffisance en calculant la structure de bandes du nickel d'après le schéma du pseudopotentiel de Kanamori-Gautier (Demangeat 1973).

b) D'autre part, l'hypothèse utilisée d'un potentiel localisé est apparue trop restrictive. Il est possible de rendre le potentiel d'impureté auto-cohérent s'il reste limité sur un site; mais le problème de l'extension du potentiel n'est pas résolu.

c) Enfin, dans le cas des métaux ferromagnétiques, le calcul de Hartree-Fock de l'écran requiert l'emploi d'une méthode qui tienne compte de façon exacte du champ d'échange et du couplage spin-orbite (en particulier pour les impuretés des deuxième et troisième séries de transition).

III.- Plan de ce travail

Le chapitre I. présente quelques détails expérimentaux sur nos mesures de résistivité électrique et de résonance.

Dans le chapitre II, nous analysons nos mesures de résistivité électrique sur les alliages de nickel avec les métaux des deuxième et troisième séries de transition et sur les alliages de cobalt avec les éléments des trois séries de transition. Ces mesures sont interprétées d'après un modèle de conduction à deux bandes (cf. I.2.1-a). Nous montrons la validité de ce modèle pour les alliages dilués de nickel et de cobalt avec les métaux des trois séries de transition. Les mesures de résistivité résiduelle à 4.2°K et l'étude de la variation des écarts à la loi de Mathiessen en fonction de la concentration de l'impureté à 77 et 300°K nous permettent de déterminer les résistivités associées à chaque bande pour le nickel, le cobalt et les impuretés en solution dans le nickel et le cobalt. Nous mettons en évidence un terme de mélange de spin. La séparation des contributions de chaque bande à la résistivité montre sans équivoque l'existence, dans ces alliages, d'un effet de valence et d'un effet de période (cf.I.1.1-d). Des effets de paires assez importants apparaissent dans les alliages présentant des e.l.v. En outre, nous établissons une comparaison semi-quantitative entre les contributions à la résistivité des électrons de spin ↑, déterminées à partir de nos mesures, et les valeurs des résistivités calculées à partir des mesures d'aimantation moyenne. Ainsi, les renseignements obtenus à partir des mesures de résistivité sur les alliages dilués de nickel et de cobalt concordent bien avec les modèles théoriques et les autres données expérimentales sur ces alliages.

Dans le chapitre III, nous étudions l'extension de la perturbation magnétique autour d'impuretés dissoutes dans le cobalt. Nous avons mesuré le spectre de RMN du Co^{59} dans les

alliages de cobalt avec quelques impuretés s-p et avec la plupart des impuretés de transition. Si l'on met à part le cas des alliages avec les impuretés s-p, pour lesquels on possède peu de renseignements sur la structure de l'écran, l'étude systématique de l'intensité relative des satellites du cobalt en fonction de la concentration en impureté permet de retrouver qualitativement la classification imposée par les autres résultats expérimentaux sur les alliages de cobalt avec les impuretés d :

- alliages sans e.l.v. (cobalt avec Fe, Rh, Ir), où seuls apparaissent des satellites assez proches de la raie centrale et dus aux premiers voisins d'une impureté isolée;
- alliages avec e.l.v. (cobalt avec Mn, Cr, V, Ti, Ru, Mo, Os, Re, W), où, en plus de satellites étroits et proches dus aux voisins (premiers, seconds, ...) d'une impureté isolée, on observe des satellites très larges et très éloignés de la raie centrale qui sont attribués à des effets de paires.

Le fait que, dans les alliages isoélectroniques (Rh, Ir), on observe une variation notable de charge locale constitue une confirmation de l'effet de période analysé dans le chapitre II.

L'étude des satellites du cobalt s'accorde avec les mesures de résistivité pour attester l'importance des effets de paires dans les alliages avec e.l.v.

Dans le chapitre IV, nous présentons des mesures de temps de relaxation sur un certain nombre d'impuretés de transition dans le nickel et le cobalt. Lorsque le champ extérieur est suffisamment fort pour supprimer l'effet des parois de Bloch, ces mesures nous renseignent de façon directe sur la structure électronique des impuretés (I.3). Nos mesures de T_1 sur les noyaux de Ru^{101}, Nb^{93}, Ir^{193}, Os^{189}, Re^{187}, Ta^{181} dans le nickel ont confirmé les prévisions théoriques. En particulier, nous avons observé des valeurs très fortes du taux de relaxa-

tion pour le Ru^{101} et l'Os^{189}, pour lesquels l'e.l.v. est pratiquement centré sur le niveau de Fermi. Nous en déduisons que la densité d'états $d_{\uparrow}$ au niveau de Fermi sur le site du ruthénium et de l'osmium est au moins aussi grande que la densité d'état $d_{\downarrow}$. Nous pouvons aussi estimer l'ordre de grandeur de l'extension de l'e.l.v. en accord avec les expériences de diffraction de neutrons.

Le chapitre V est consacré à l'étude du spectre de RMN (à champ extérieur nul) du gadolinium pur. Notre analyse du spectre des noyaux de Gd^{155} et de Gd^{157} dans le gadolinium ferromagnétique nous permet de déterminer, avec plus de précision que par les autres mesures de champs hyperfins, la valeur du champ magnétique interne du gadolinium et les valeurs du terme $\frac{e^2qQ}{2h}$ pour chaque isotope. Les effets quadrupolaires sont très importants : en plus des raies dues aux transitions $|\pm\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\pm\frac{1}{2}\rangle$ on observe un dédoublement de la raie $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ pour chacun des deux isotopes. Notre interprétation est en accord avec les valeurs, connues par ailleurs, des rapports gyromagnétiques et des rapports des moments quadrupolaires des deux isotopes.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I.- Les échantillons .

La méthode de préparation des échantillons pour les mesures de résistivité a été décrite dans la thèse de troisième cycle (Durand 1969). On s'y reportera aussi pour les analyses de référence des éléments utilisés pour la constitution des alliages. Nous exposons ici le mode de préparation des poudres pour les mesures de résonance et nous donnons les résultats d'analyses d'un certain nombre d'échantillons par spectrophotométrie d'absorption atomique.

I.1. Les poudres .

Les poudres sont obtenues par limage des échantillons utilisés pour les mesures de résistivité. Un recuit de 4h à 600°C sous vide secondaire assure une bonne cristallisation des échantillons. La qualité de la cristallisation est vérifiée par des spectres de rayons X. La poudre est tamisée; le tamis le plus fin a un calibre de 40µ.

I.2. Les analyses .

Les alliages de cobalt avec la première série de transition ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique. Nous en donnons les résultats dans le tableau suivant.

	C_{nom} (%at)	C_{eff} (%at)
Co Fe	0.5	0.51
	1.5	1.36
Co Mn	1	0.28 ± 0.008
	2	1.22 ± 0.04
	3	1.78 ± 0.07

	C_{nom} (%at)	C_{eff} (%at)
Co Cr	1	1.01
	2	1.93
Co V	0.5	0.52 ± 0.01
	1	1.13 ± 0.03
	2	2.92 ± 0.09
Co Ti	1	1.09 ± 0.04
	2	2.92 ± 0.06
	3	3.56 ± 0.06

Les concentrations analysées sont dans l'ensemble très voisines des concentrations nominales, sauf dans le cas des alliages Co Mn, en raison de la grande volatilité du manganèse. Pour les faibles concentrations ($c < 2$%at pour les alliages de cobalt; $c < 4$%at pour les alliages de nickel), où la résistivité résiduelle dépend linéairement de la concentration, on peut corriger les concentrations nominales à partir des mesures de résistivité.

II.- L'appareillage utilisé pour les mesures de résonance.

La méthode de mesure des résistivités a été décrite dans la thèse de troisième cycle. Nous avons utilisé une méthode standard d'échos de spins pour étudier les spectres de RMN du Co^{59} dans les alliages de cobalt, les spectres des noyaux de Gd^{157} et de Gd^{155} dans le gadolinium ferromagnétique, et pour mesurer les T_1 sur les impuretés dans le nickel et le cobalt.

Pour les mesures de T_1, on utilise une séquence de trois impulsions de radiofréquence de largeur π, $\frac{\pi}{2}$, π. La première impulsion, de largeur π, renverse le système de spins, qui relaxe alors vers l'équilibre avec la constante de temps T_1. Après un délai t, on mesure l'aimantation longitudinale de l'échantillon par une séquence de deux impulsions ($\frac{\pi}{2}$, π) engendrant un écho de spins dont l'amplitude est proportionnelle à l'aimantation longitudinale au temps t (voir Abragam 1961). Pour mesurer les spectres de RMN du cobalt ou du gadolinium, on supprime la première impulsion. On choisit un taux de répétition des séquences de l'ordre de 10 T_1.

Un ensemble de générateurs d'impulsions, conçu par Panissod (1972), délivre, à un taux de répétition ajustable de 1 ms à 100 s, une suite de trois impulsions de largeur réglable (0.1 µs à 1 ms). Le délai entre chaque impulsion est lui-même réglable (10 µs à 100 s).

Les impulsions débloquent un oscillateur construit au laboratoire. Un jeu de selfs permet de couvrir une gamme de fréquence allant de 25 à 250 MHz. Cet émetteur fournit un champ polarisé circulairement de l'ordre de 10 Gauss.

Nous employons un montage à bobine unique adapté sur 50Ω, ce qui permet d'utiliser un duplexeur émission-réception classique à jonctions hybrides.

La partie réception de l'appareillage est un montage superhétérodyne comprenant :

- un préamplificateur hautes-fréquences à bande large pour les mesures sur le cobalt et le gadolinium; à bande "étroite" pour les mesures de T_1 sur les impuretés dans le nickel et le cobalt (bande passante de 5 MHz);
- un mélangeur;
- un oscillateur local Hewlett-Packard;
- un amplificateur centré sur la fréquence intermédiaire de 30 MHz, avec une bande passante de 1 MHz;
- un atténuateur est inséré entre le mélangeur et l'amplificateur.

Le signal est observé sur l'écran d'un oscilloscope.

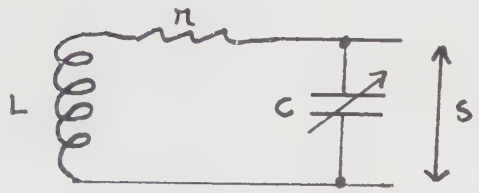
Les performances de l'appareillage seront mentionnées lors de l'analyse des divers résultats expérimentaux.

III. Dépendance, par rapport à la fréquence, du signal observé en RMN.

Pour la mesure des raies satellites du Co^{59} dans les alliages de cobalt avec les éléments de transition (chap. III) et pour la mesure du spectre de RMN du Gd^{155} et du Gd^{157} dans le gadolinium ferromagnétique (chap. V), nous avons observé des signaux s'étendant sur de larges gammes de fréquences (160 à 230 Mc/s pour le cobalt ; 25 à 105 Mc/s pour le gadolinium). Les intensités mesurées doivent donc être corrigées pour tenir compte de la dépendance du signal par rapport à la fréquence. Nous justifions les corrections que nous ferons sur nos mesures d'échos de spin à champ extérieur nul dans les ferromagnétiques.

Supposons pour simplifier que le gain en tension de l'appareil soit indépendant de la fréquence. Le signal observé est égal à e, tension induite par les spins nucléaires en résonance, multipliée par le coefficient de surtension Q du circuit : $S = eQ$.

Le circuit peut être schématisé de la façon suivante :



L'accord est obtenu en faisant varier la capacité C. L est la self, et la résistance r représente les pertes dans le circuit.

A la résonance, le courant i est égal à $\frac{e}{r}$,
et le signal S vaut :

$$S = \frac{i}{C\omega} = \frac{e}{rC\omega} = e\,\frac{L\omega}{r} = eQ.$$

On sait que, dans un ferromagnétique, $e \simeq \eta \frac{dM}{dt}$, où M est l'aimantation, et η , le coefficient d'augmentation du signal. η est aussi le coefficient d'augmentation du champ de radiofréquence H1 :

$$\eta = \frac{H1^{*}}{H1} \quad ;$$

η est proportionnel au champ local H_n et dépend des caractéristiques magnétiques de l'échantillon (voir Portis and Gossard - 1960 ; Robert - 1962).
On obtient donc :

$$S \simeq \eta \frac{dM}{dt} Q.$$

Supposons que le coefficient de surtension Q soit indépendant de la fréquence. On sait que l'aimantation M est proportionnelle au facteur gyromagnétique du noyau γ et au facteur de Boltzmann :

$$M \simeq \gamma \frac{\omega}{T}$$

Le signal est donc proportionnel à $\gamma H_n \omega^2$

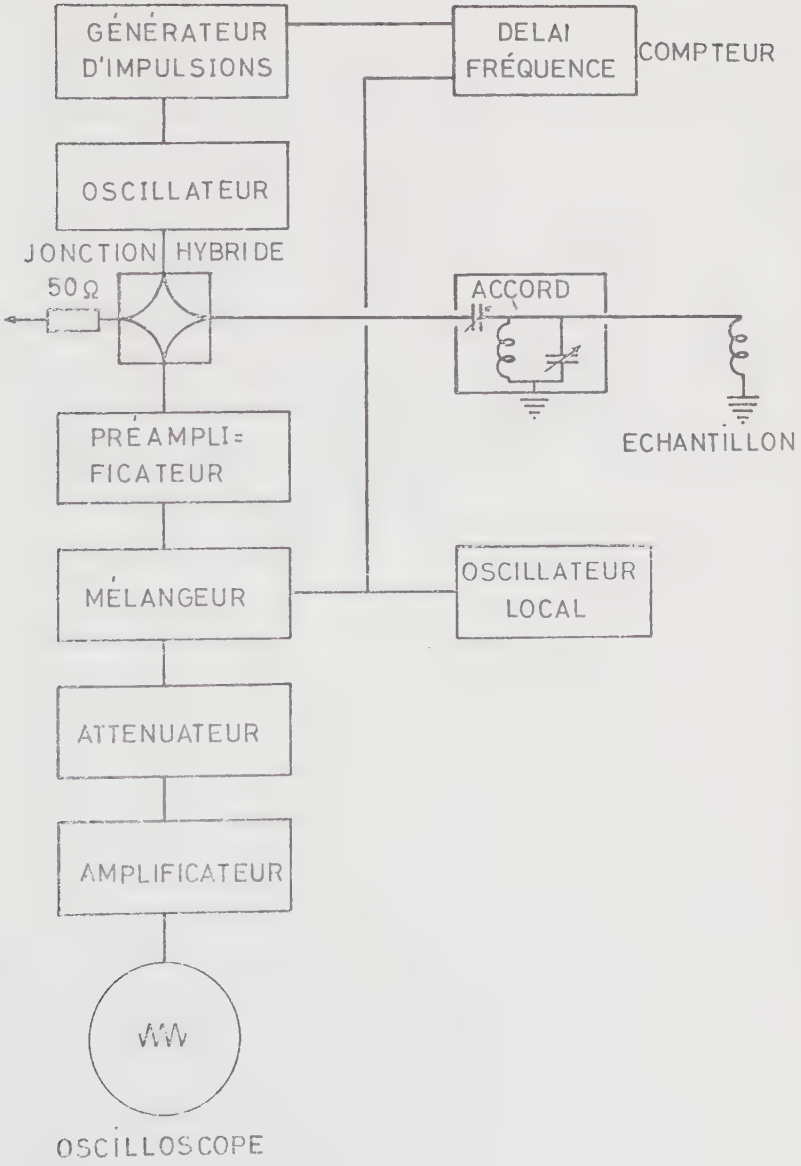
1) Si l'on observe un seul noyau, deux cas peuvent se présenter :

- le spectre est élargi sous l'effet d'interactions quadrupolaires électriques et le champ H_n demeure constant : le signal est alors proportionnel à ω^2 ;

- l'élargissement du spectre est dû à une distribution des champs H_n : le signal est alors proportionnel à ω^3.

2) Si le signal est dû à plusieurs isotopes dans un même champ H_n, il faut tenir compte de la dépendance du signal par rapport à γ : le signal est donc proportionnel à ω^3.

DIAGRAMME DU MONTAGE



CHAPITRE II

MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LES ALLIAGES DILUES DE NICKEL ET DE COBALT AVEC LES ELEMENTS DE TRANSITION

Nous présentons les résultats de mesures de résistivité électrique à 4.2, 77 et 295°K sur des alliages binaires de nickel avec les impuretés des deuxième et troisième séries de transition et sur des alliages binaires de cobalt avec les métaux des trois séries de transition. Les concentrations étudiées pour chaque impureté sont en nombre suffisant pour que la résistivité résiduelle $\rho_{all}(4.2°K)$ soit linéaire en fonction de la concentration c.
Nous avons mesuré aussi la résistivité résiduelle d'alliages ternaires Ni Co Cr. (Cadeville et Durand 1968; Durand 1969; Leonard et al. 1969; Durand et Gautier 1970).

Les mesures de résistivité résiduelle sur les alliages binaires sont en accord avec les autres renseignements expérimentaux que l'on possède sur ces alliages (aimantation en saturation, RMN, diffraction neutronique, P.T.E.) et montrent, pour les impuretés dans chaque série de transition en solution dans le nickel ou le cobalt, l'apparition d'un e.l.v. au niveau de Fermi pour une différence de valence $|Z_c|$ suffisamment grande (effet de valence). D'autre part, la valeur de $|Z_c|$ diminue de la première à la troisième série de transition (effet de période).

Mais, à partir des seules mesures de résistivité résiduelle, il n'est possible d'avoir qu'une idée très qualitative de la structure électronique des alliages ferromagnétiques dilués. Il faut en fait séparer les résistivités associées aux bandes ↑ et ↓ , selon un modèle de conduction à deux bandes dont les études sur les alliages de nickel avec les métaux de la première série de transition (Fert and Campbell 1968, Farrell and Greig 1968) ont montré la validité. Nous avons utilisé deux méthodes de séparation (1) l'étude des déviations à la loi de Matthiessen dans les alliages ternaires à 4.2°K et

(2) l'analyse, à une température T quelconque, de la variation en fonction de la concentration des écarts à la loi de Matthiessen dans des alliages binaires. Ainsi, nous pouvons déterminer les valeurs des résistivités dues aux bandes ↑ et ↓ de la matrice (nickel et cobalt) à 77°K et 300°K, la valeur du terme de mélange de spins à 77°K et les valeurs des résistivités ρ°_{σ} ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) associées à chaque impureté dans le nickel et le cobalt. Les valeurs de $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ en fonction de |Z| montrent alors sans ambiguïté l'apparition d'e.l.v. pour chaque série de transition dans le nickel et le cobalt, et l'effet de période devient manifeste. Il est possible d'établir une comparaison semi-quantitative entre les résistivités $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ déduites de nos mesures et les valeurs de $\rho'^{\circ}_{\uparrow}$ calculées à partir des mesures d'aimantation. Notre travail a été continué par des études d'alliages ternaires à base de cobalt et par des mesures de résistivité sur des alliages binaires de cobalt entre 4 et 40°K (Loegel 1969, 1971); nos résultats ont pu ainsi être précisés et confirmés. Par ailleurs, nos valeurs de ρ°_{σ} ont été utilisées pour la décomposition des contributions ↑ et ↓ au pouvoir thermoélectrique des alliages de nickel et de cobalt (Cadeville et Roussel 1971).

Après avoir présenté nos résultats expérimentaux, nous les discutons de façon qualitative. Puis nous exposons les méthodes utilisées pour séparer les contributions ↑ et ↓ à la résistivité et nous présentons les résultats obtenus par cette analyse. Il est alors possible de proposer une interprétation plus quantitative des valeurs obtenues pour les résistivités de sous-bandes de la matrice et des impuretés. Nous résumerons enfin les travaux qui ont prolongé et confirmé notre étude.

I.- Résultats expérimentaux - Discussion qualitative.

Les valeurs des résistivités mesurées à 4.2, 77 et 295°K aux diverses concentrations étudiées pour chaque alliage ont été indiquées dans la thèse de troisième cycle (Durand 1969). Nous rappelons ici les valeurs des résistivités résiduelles et des écarts à la loi de Matthiessen à 77 et 295°K pour les alliages binaires à base de nickel et de cobalt. Les dosages en impureté par spectrophotométrie d'absorption atomique sur les alliages de cobalt avec les métaux de la première série de transition (voir chap. I.) imposent, pour les alliages Co Mn, une valeur de la résistivité résiduelle beaucoup plus forte (5.5μΩ cm / % at) que celle que nous avions déduite des concentrations nominales (1.4μΩ cm / % at). Les analyses faites sur les autres impuretés de la première série de transition ont déterminé des concentrations très voisines des concentrations nominales. Nous ne corrigerons donc les concentrations nominales que pour les alliages Co Mn.

I.1. Résistivités résiduelles des alliages à base de nickel et de cobalt avec les éléments de transition.

Nous examinons d'abord, pour chaque alliage, le comportement en fonction de la concentration c en impureté de la résistivité mesurée à 4.2°K, $\rho_{all}(4.2°K,c)$, ce qui nous permet de déduire la résistivité résiduelle ρ_o que nous définissons comme la pente de la partie linéaire de la courbe $\rho_{all}(4.2°K,c)$ en fonction de c. Puis nous discutons qualitativement l'allure des courbes ρ_o en fonction de $|Z|$ pour chaque série de transition dans le nickel et le cobalt.

I.1.1. Résistivité résiduelle en fonction de la concentration en impureté. Effets de paires.

Lorsque les concentrations en impureté sont suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre les impuretés, la résistivité mesurée à 4.2°K dépend linéairement de c:

$$\rho_{all}(4.2°K,c) = c\rho_o$$

Dans la plupart des alliages de nickel avec les métaux de transition, les écarts à la linéarité sont négligeables pour des concentrations de 5 % d'impuretés.

Dans la plupart des alliages de cobalt, la linéarité est bonne jusqu'à 2 % d'impuretés.
Mais pour un certain nombre d'impuretés, les valeurs mesurées s'écartent de façon systématique de la droite $\rho_{all} = c\rho_o$ (voir fig.1 pour les Co Mn) .
Pour ces alliages on peut écrire, de façon phénoménologique , les résistivités mesurées à 4.2°K sous la forme :

$$\rho_{all}(4.2°K,c) = c\rho_{o1} - c^2\rho_{o2}$$

Le terme proportionnel à c^2 est d'autant plus important que la résistivité résiduelle (ρ_{o1}) est plus grande (voir fig.II.2 et II.3). Les valeurs du coefficient ρ_{o2} (en $\mu\Omega$ cm/(%at)^2) sont portées dans le tableau suivant :

Alliages de nickel

Ni Ru	Ni Os
0.17	0.23

Alliages de cobalt

Co Rh	Co Ir	Co Ru	Co Os	Co Re
0.06	0.10	0.30	0.40	0.5

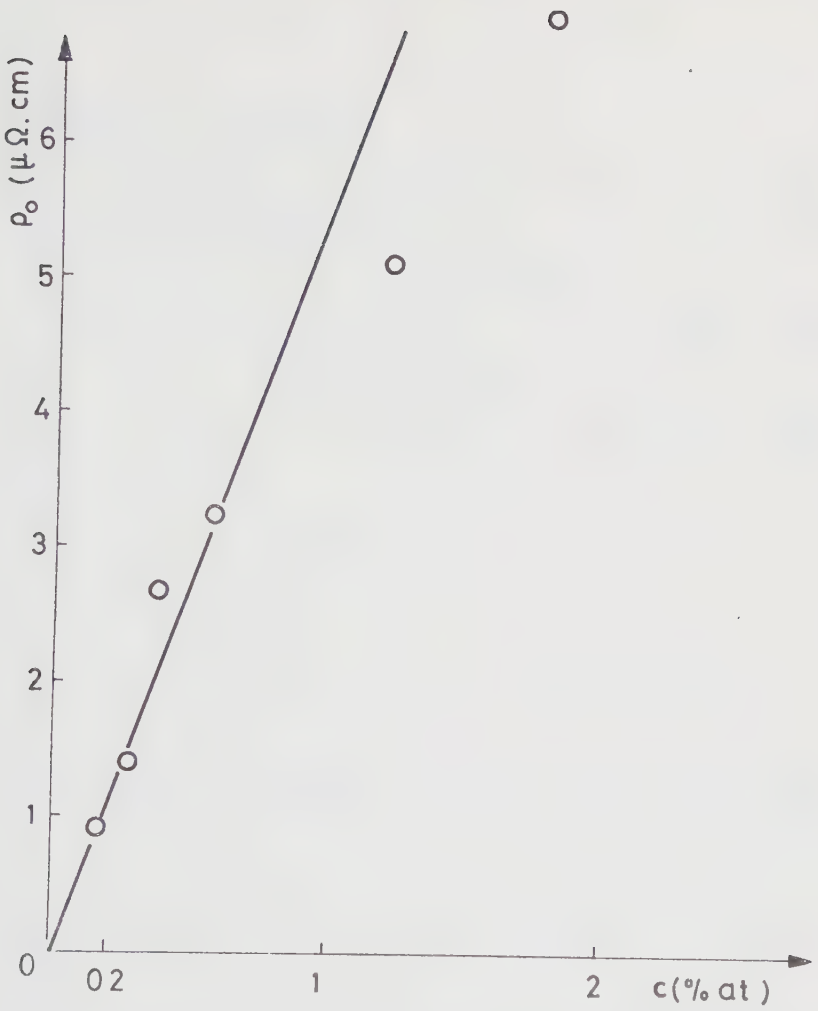


Fig.II.1 : Résistivité résiduelle des alliages Co Mn en fonction de la concentration c en manganèse (concentrations déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique)

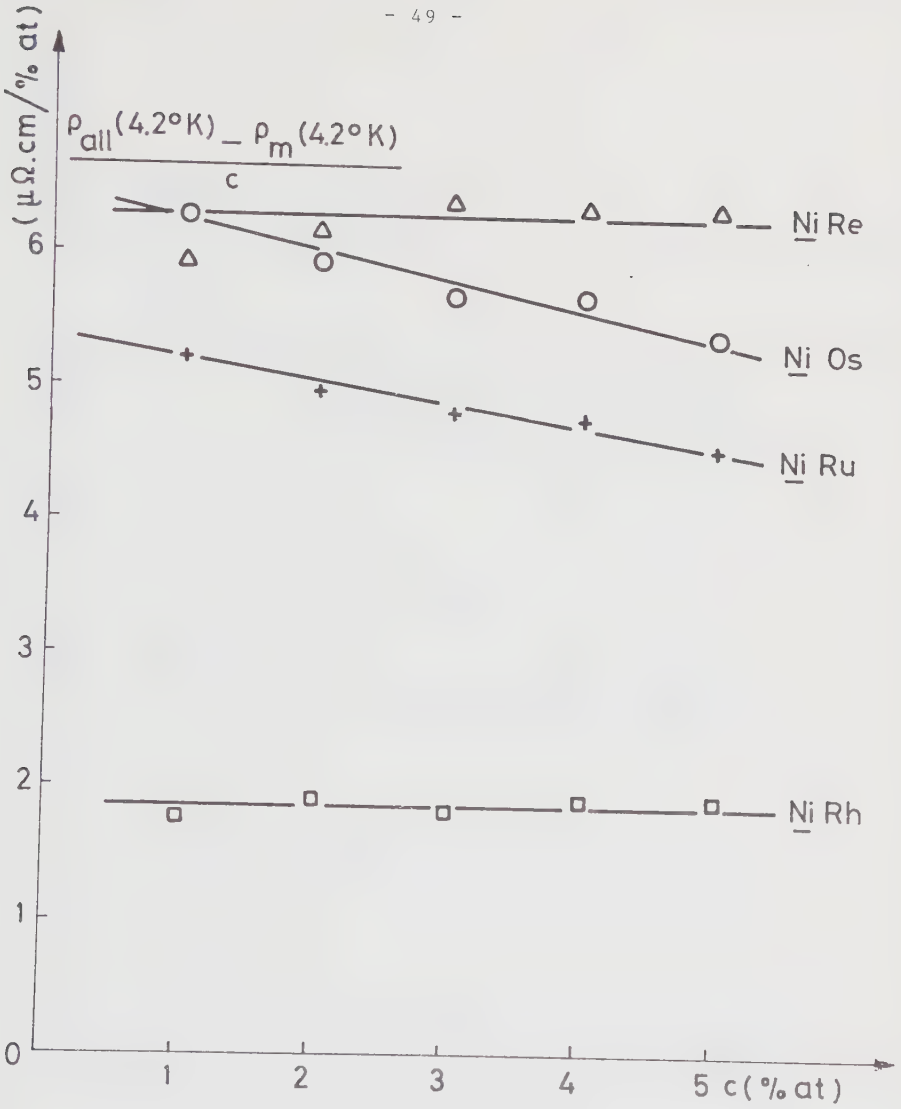


Fig.II.2 : Résistivités résiduelles dans les alliages de nickel : effets de paires.

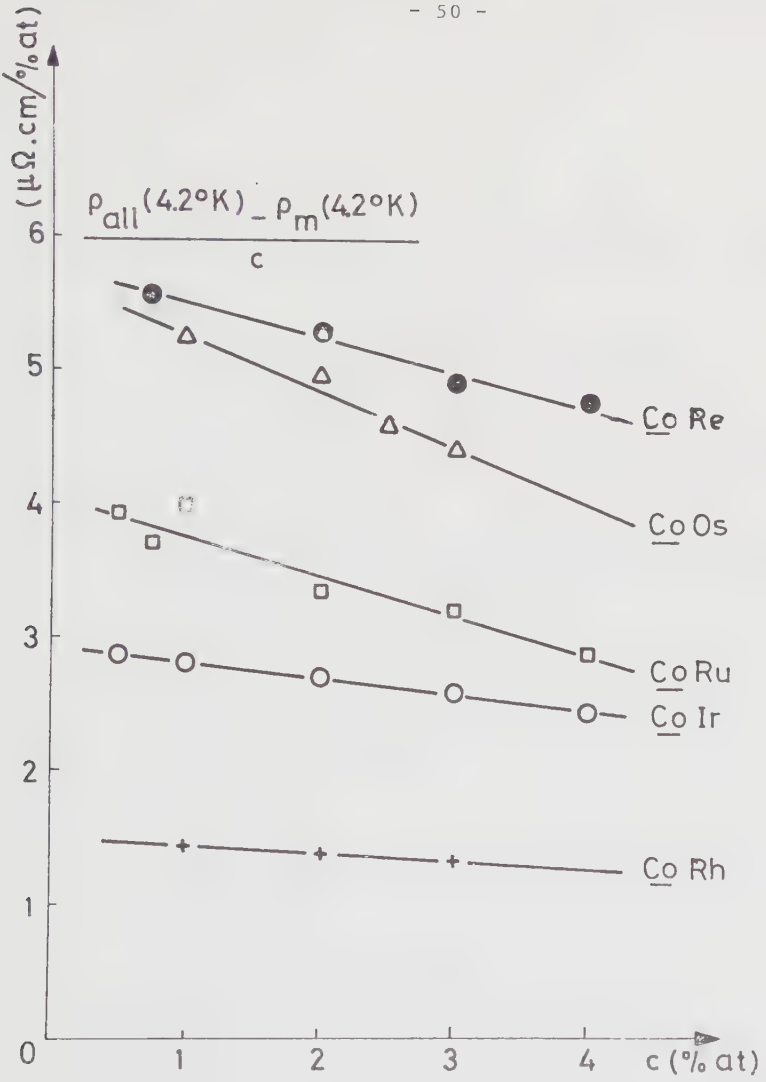


Fig.II.3 : Résistivités résiduelles dans les alliages de cobalt : effets de paires.

Comme il apparaîtra plus loin, ces effets de paires sont d'autant plus importants qu'un e.l.v. est proche du niveau de Fermi.

Dans toute l'analyse qui suivra, nous n'étudierons que les concentrations assez faibles pour que l'on ait :

$$\rho_{all}(4.2°K,c) \simeq c\rho_{ol}$$

et nous appellerons résistivité résiduelle le coefficient du terme proportionnel à c : $\rho_o \equiv \rho_{ol}$.

I.1.2. Résistivités résiduelles des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt. Effet de valence et effet de période .

En portant en fonction de $|Z|$ les valeurs de ρ_o obtenues pour les métaux des trois séries de transition dans le nickel et le cobalt, nous sommes amené à faire quelques constatations que nous interprétons de façon qualitative.

a) Résistivités résiduelles des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt.

- Alliages de nickel . (fig.II.4)

Les mesures de résistivité résiduelle sur les alliages de nickel avec les éléments de la première série de transition montrent un maximum de résistivité pour l'alliage Ni Cr (Chen 1963). Nos mesures sur les alliages de nickel avec les métaux des deuxième et troisième séries de transition mettent en evidence les faits suivants :

i) un fort accroissement de résistivité résiduelle est observé pour des valeurs de $|Z|$ plus petites :
$|Z| = 2$ (Ni Ru) pour la deuxième série et
$|Z| = 1$ (Ni Ir) pour la troisième série

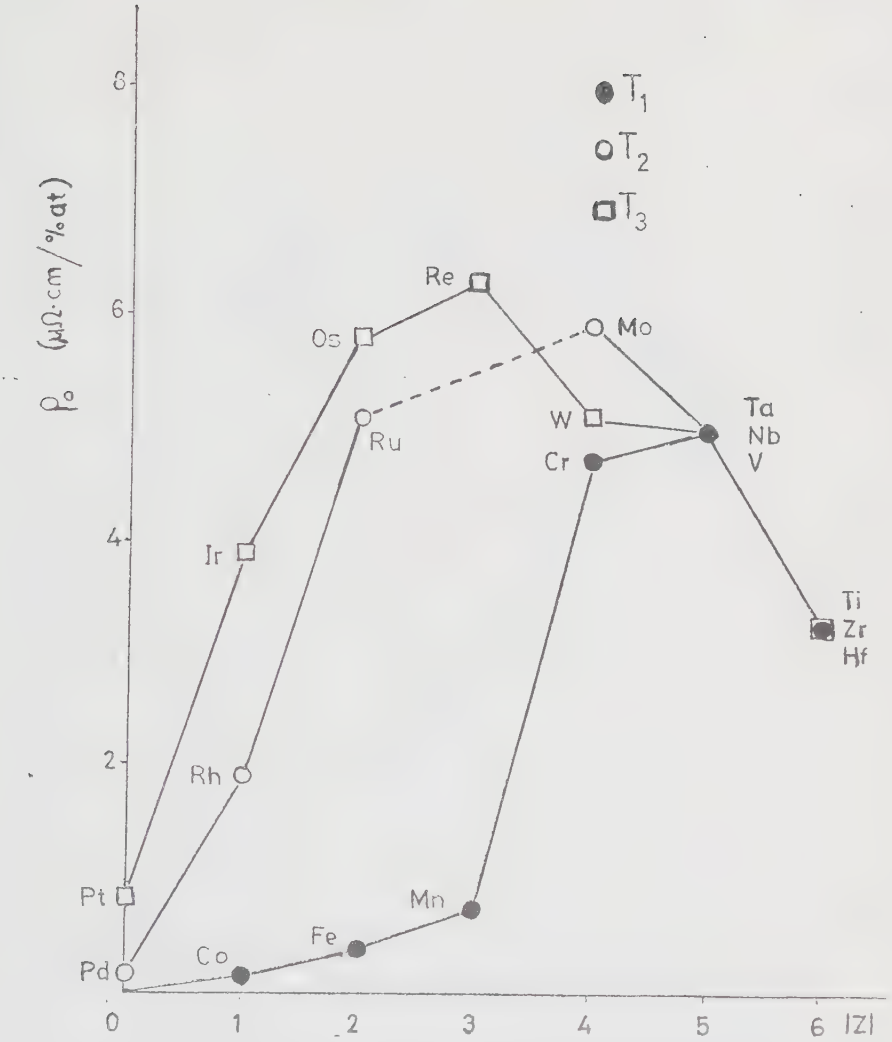


Fig.II.4 : Résistivités résiduelles dans les alliages de nickel avec les métaux de transition. Les valeurs pour la première série de transition sont empruntées à Chen (1963); les valeurs pour les Ni V, Ni Nb, Ni Ta sont celles données par Arajs et al. (1964).

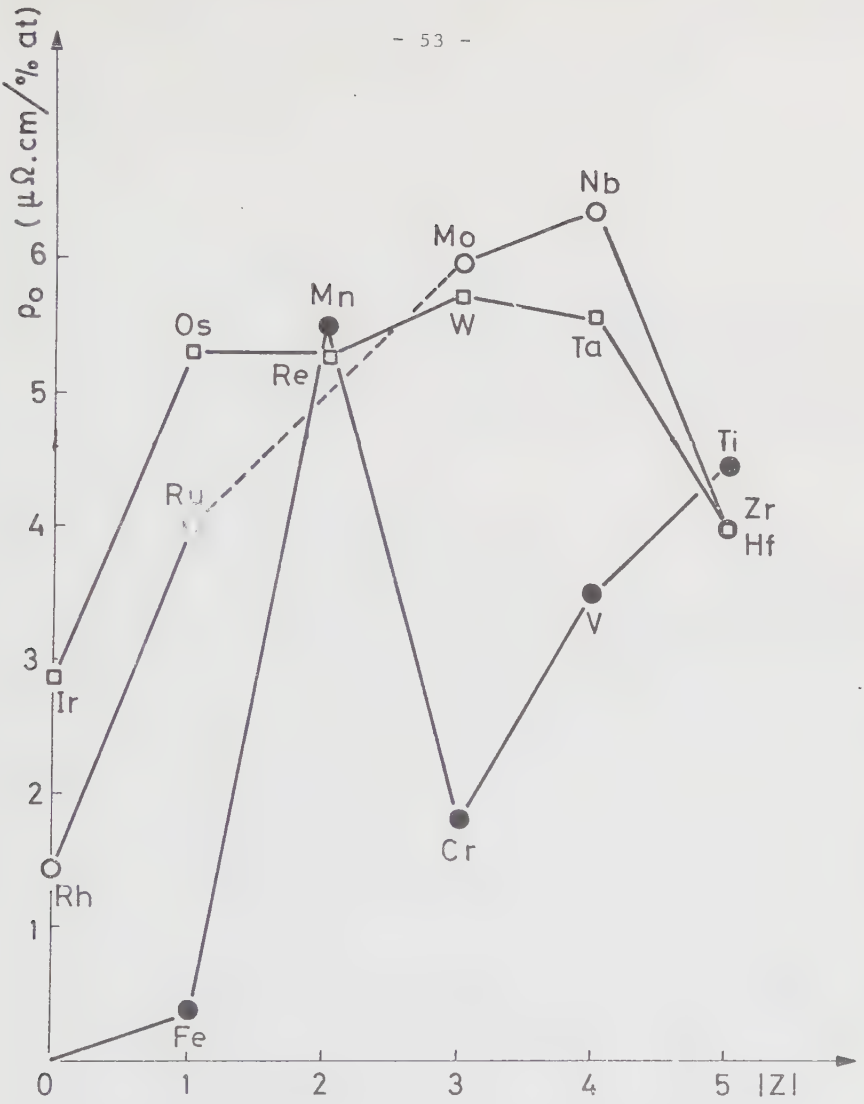


Fig.II.5 : Résistivités résiduelles des alliages de cobalt avec les métaux de transition.

ii) pour $|Z|$ suffisamment grand

$|Z| = 5$ (Arajs et al.1964) et $|Z| = 6$

la résistivité résiduelle ne dépend plus que de $|Z|$.

iii) la résistivité résiduelle du Ni Pt est relativement importante: $\rho_o = 0.80$ µΩ cm (% at), bien que $|Z|$ soit nul.

- Alliages de cobalt : (fig.II.5)

i) dans les alliages de cobalt avec les impuretés de la première série de transition, un pic apparaît pour le Co Mn ($|Z| = 2$); pour les deuxième et troisième séries de transition, on observe un accroissement important de ρ_o pour $|Z| = 1$ (Co Ru et Co Os).

ii) pour $|Z| = 5$, la résistivité résiduelle est à peu près la même pour les éléments des trois séries de transition dans le cobalt.

iii) les résistivités résiduelles sont anormalement grandes pour les alliages isoélectroniques Co Rh (1.45 µΩcm / % at) et Co Ir (2.85 µΩcm / % at).

b) Interprétation qualitative. Effet de valence et effet de période .

i) Effet de valence .

L'accroissement brusque, pour une certaine valeur de $|Z|$, de la résistivité résiduelle pour chaque série de transition en solution dans le nickel ou le cobalt peut être expliqué dans le modèle de l'e.l.v. (Friedel 1958) : lorsque le potentiel perturbateur dû à l'impureté est suffisamment répulsif, un état lié $d_{\uparrow}$ est extrait de la bande pleine du métal ferromagnétique fort (nickel ou cobalt). Cet état entre en résonance avec

les états $s_\uparrow$ pour former un état lié virtuel. Celui-ci modifie considérablement les propriétés de l'alliage lorsqu'il se situe au voisinage du niveau de Fermi. On observe alors :

- une décroissance de l'aimantation moyenne $\bar{\mu}(c)$ avec la concentration d'impuretés :

$$\frac{d\bar{\mu}(c)}{dc} = -(Z_\downarrow - Z_\uparrow)\mu_B$$

l'écran se fait alors en partie dans les bandes $d_\uparrow$ (voir Int. fig. 1.1 et 2).

- une large extension de la variation d'aimantation autour de l'impureté (mesures de diffraction neutronique et de RMN - voir Référ. dans l'Introduction). Ceci est dû à la grande extension de l'état lié $d_\uparrow$ lorsque son énergie est assez voisine du haut de la bande $d_\uparrow$.

- un maximum de densité d'états lorsque l'état lié traverse le niveau de Fermi. Ce maximum de densité d'états peut être décelé par des mesures de chaleur spécifique (Caplain et al 1973) ou des études de temps de relaxation T_1 des impuretés dans le nickel et le cobalt (voir chap. IV). Il doit se traduire aussi par un maximum de la résistivité résiduelle $\rho^\circ_\uparrow$ de la bande $s_\uparrow$. En effet, celle-ci étant due principalement aux transitions s-d induites par l'impureté, est proportionnelle à la densité d'états $n_d(\varepsilon_F, o)$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté :

$$\rho^\circ_\uparrow = \frac{2\pi}{h} \cdot \frac{m^*}{N e^2} \left\langle |V_{sd}|^2 \right\rangle_{\varepsilon_F} n_d(\varepsilon_F, o) \qquad \text{(II 1)}$$

où m^* est la masse effective des éléctrons s et N le nombre d'électrons de conduction par atome. Cette formule est valable de façon générale, pourvu qu'on néglige l'effet direct de potentiel d'impureté (éléments de matrice V_{ss}).

Au maximum de la résistivité résiduelle doit correspondre un changement de signe du P.T.E. (IV).
Pour les alliages de nickel et de cobalt avec les métaux de la première série de transition, on observe un maximum de la résistivité résiduelle mesurée (respectivement, pour le chrome et le manganèse). Ce maximum correspond bien à l'apparition de l'e.l.v. au niveau de Fermi, comme l'attestent les mesures d'aimantation, de RMN, de diffraction de neutrons et de P.T.E. Par contre, pour les alliages de nickel et de cobalt avec les éléments des deuxième et troisième séries de transition, on n'observe pas de maximum de résistivité résiduelle à proprement parler : ρ_o continue de croître jusqu'au molybdène et au rhénium dans le nickel, jusqu'au niobium et au tantale dans le cobalt. Le fort accroissement de résistivité résiduelle observé pour le ruthénium et l'osmium dans le nickel et le cobalt ne peut être corrélé à la présence d'un e.l.v. au voisinage du niveau de Fermi qu'en ayant recours aux mesures d'aimantation moyenne et de P.T.E. L'équivoque des mesures de résistivité résiduelle ne peut être levée qu'en séparant les contributions des électrons ↑ et des électrons ↓ . L'apparition d'un e.l.v. au voisinage du niveau de Fermi se traduira alors par un maximum de la résistivité $\rho_{\uparrow}^{o}$.

ii) Effet de période.

Nous avons noté qu'un état lié apparaît d'autant plus facilement qu'une impureté de |Z| donné est plus lourde. D'autre part, quand |Z| est nul, les résistivités résiduelles sont trop grandes pour être expliquées par un seul effet de taille. Ces phénomènes traduisent ce que nous appellerons l'effet de période: l'effet électrostatique n'est pas suffisant en général pour expliquer la structure électronique des alliages. La nature des

couches d de l'impureté (extension, stabilité, couplage spin-orbite) joue un rôle très important. Par contre, quand $|Z|$ est important ($|Z| \gtrsim 5$), l'effet électrostatique prédomine et l'effet de période disparaît. Il a été montré par le calcul (Demangeat et Gautier 1970) que la variation de l'extension et de la stabilité des couches d peut suffire à expliquer l'apparition d'e.l.v. pour des valeurs de $|Z|$ plus faibles dans la troisième série de transition que dans la première.

I.2. Ecarts à la loi de Matthiessen à 77 et 297°K dans les alliages de nickel et de cobalt.

Nous définissons les écarts à la loi de Matthiessen à une température T et pour une concentration c d'impuretés :

$$\Delta\rho_{ex}(T,c) = \rho_{all}(T,c) - c\rho_o - \rho_m(T) \qquad \text{(II 2)}$$

où $\rho_{all}(T,c)$ et $\rho_m(T)$ sont les résistivités mesurées de l'alliage et de la matrice à la température T et ρ_o est la résistivité résiduelle.
Ces écarts dépendent de la concentration de façon non linéaire (voir fig. II 6 pour les alliages Ni Ru à 297°K).

De fortes déviations à la loi de Matthiessen ont été mises en évidence dans les alliages à base de nickel et de fer (Campbell et al. 1967; Farrell et Greig 1968; Schwerer et al. 1969). Nous reportons ici nos valeurs de

$$\frac{\rho_{ex}}{\rho_o} \quad (c \to o)$$

pour les alliages de nickel et de cobalt avec les impuretés de transition à 77°K (fig. II 7 et 8) et à 297°K (fig. II 9 et 10). Les écarts observés, même à 77°K, sont très importants, surtout dans les alliages à base de cobalt.

La loi de Matthiessen ($\Delta\rho_{ex}(T,c) = o$) suppose en effet que les processus de diffusion :

- ont lieu dans une seule bande ou dans plusieurs bandes jouant des rôles équivalents pour la diffusion

- sont indépendants

- Cette loi suppose enfin qu'on peut définir un temps de relaxation pour chacun des processus de diffusion.

On peut donc s'attendre a priori à de fortes déviations dans les métaux de transition du fait de l'existence de plusieurs bandes jouant des rôles différents vis à vis de la conduction (10 bandes d, 2 bandes s). De plus, dans les ferromagnétiques, de nombreux mécanismes de diffusion sont susceptibles d'être responsables de la résistivité : collisions d'électrons avec (Mannari 1959) ou sans renversement de spins (Bourquard et al 1968), diffusion de Baber (1937), transitions s-d dues aux phonons (Mott 1935, 1936) etc ... (Sur les écarts à la loi de Matthiessen, voir l'article de revue de Bass 1972

Les écarts à la loi de Matthiessen formulés dans un modèle de conduction à deux bandes couplées par un terme de mélange de spins permettent de calculer les contributions des électrons ↑ et ↓ à la résistivité.

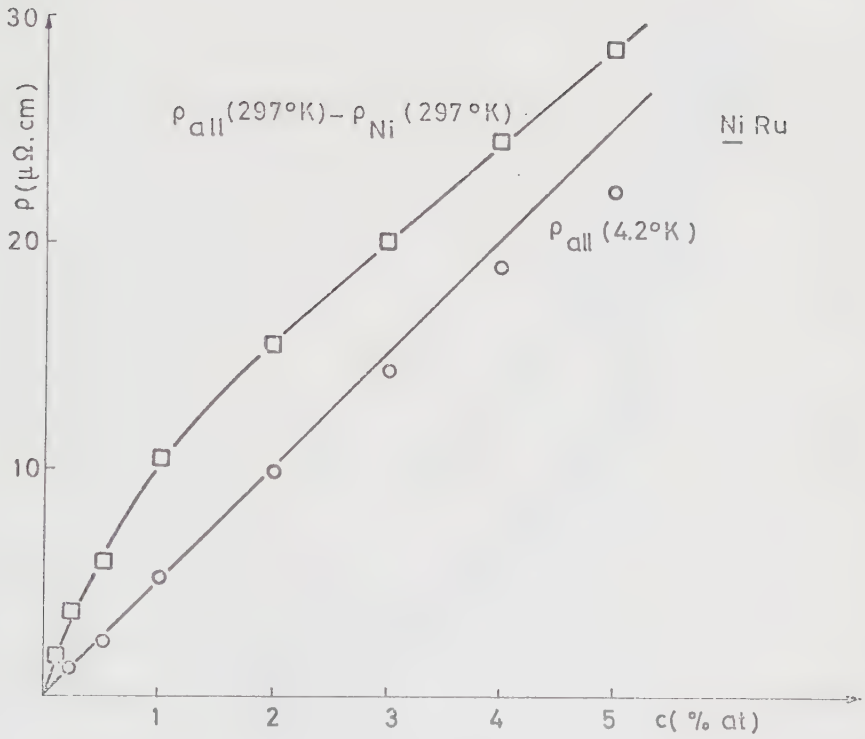


Fig.II.6 : Alliages Ni Ru à 297°K. Les déviations à la loi de Matthiessen à 297°K dépendent non linéairement de la concentration.

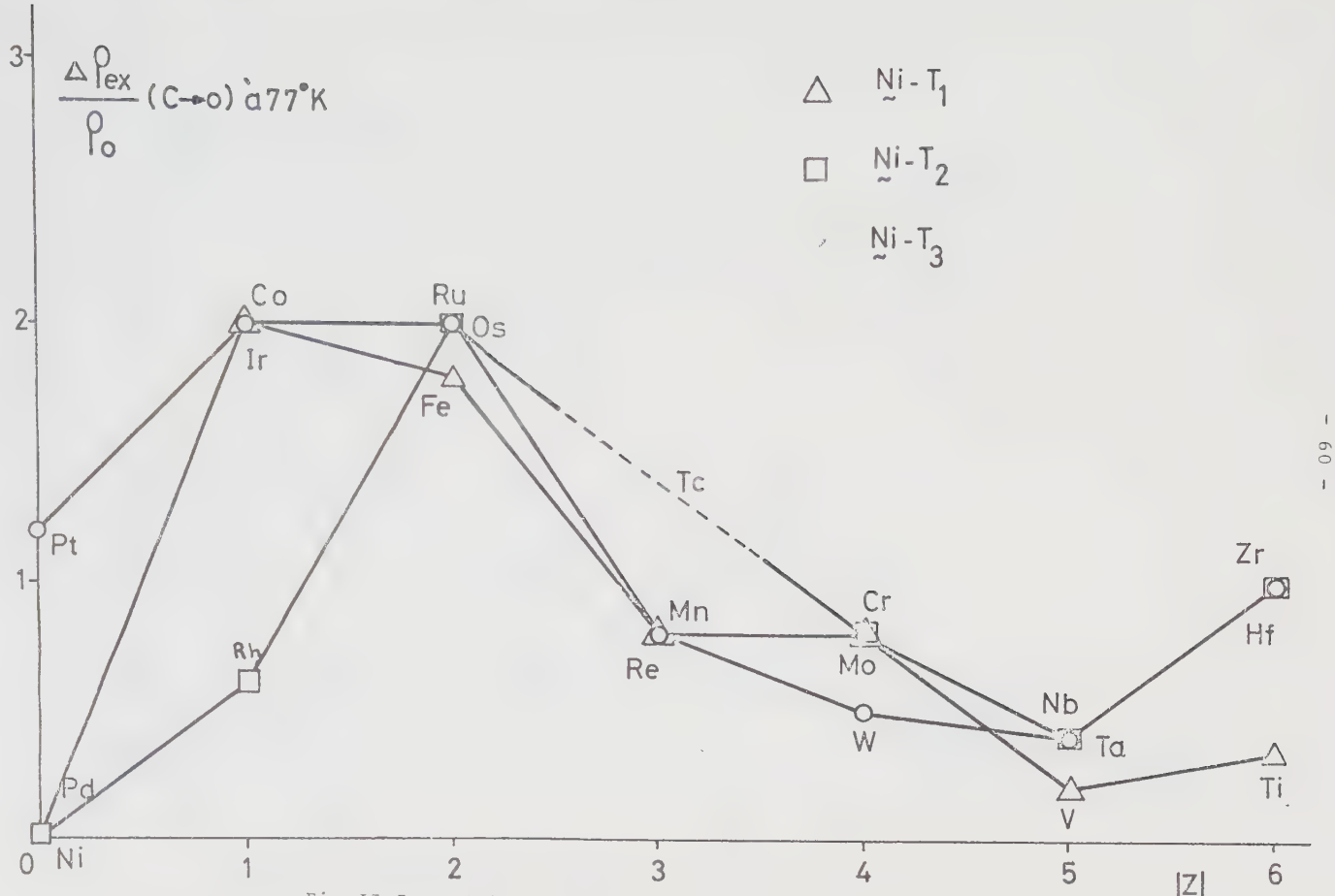


Fig.II.7 : Déviations à la loi de Matthiessen dans les alliages de nickel à 77°K

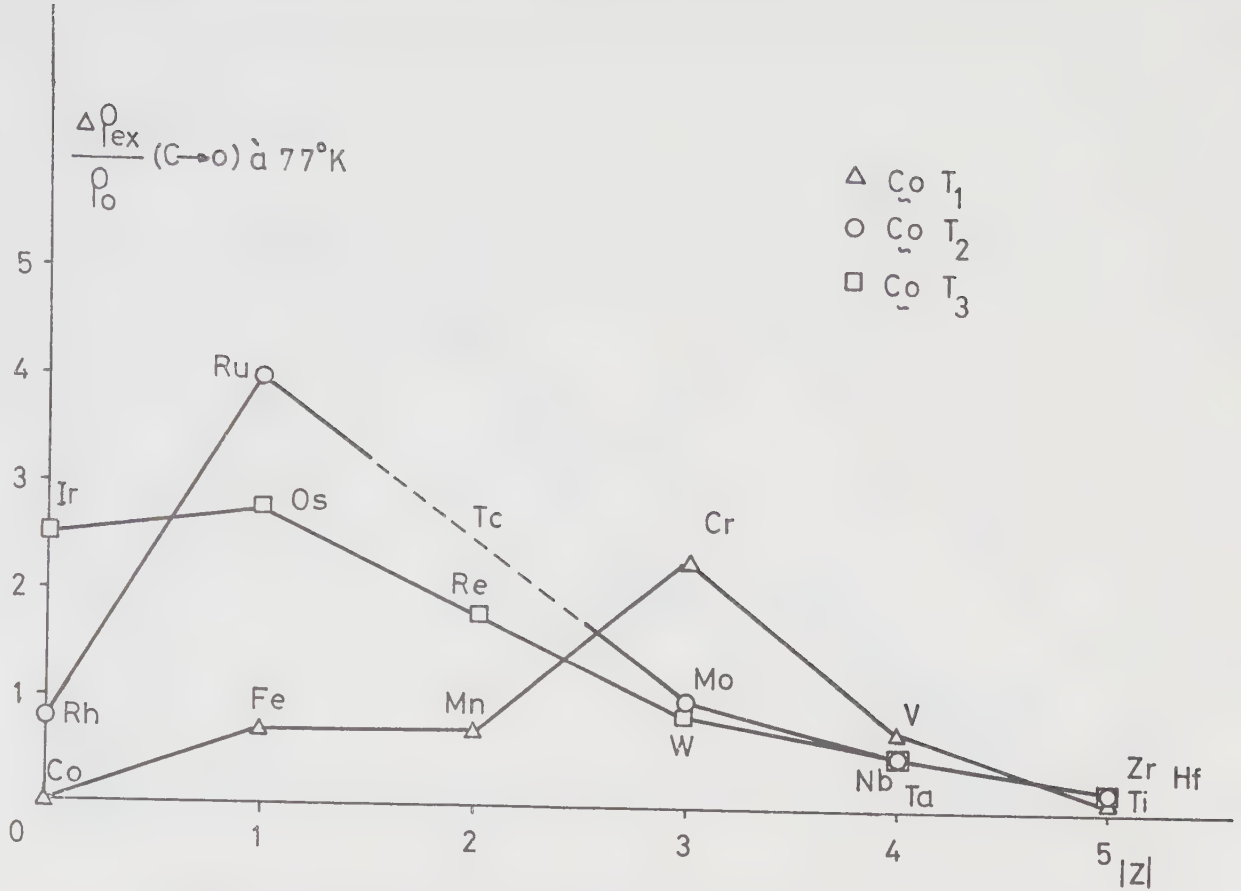


Fig.II.8 : Déviations à la loi de Matthiessen dans les alliages de cobalt à 77°K

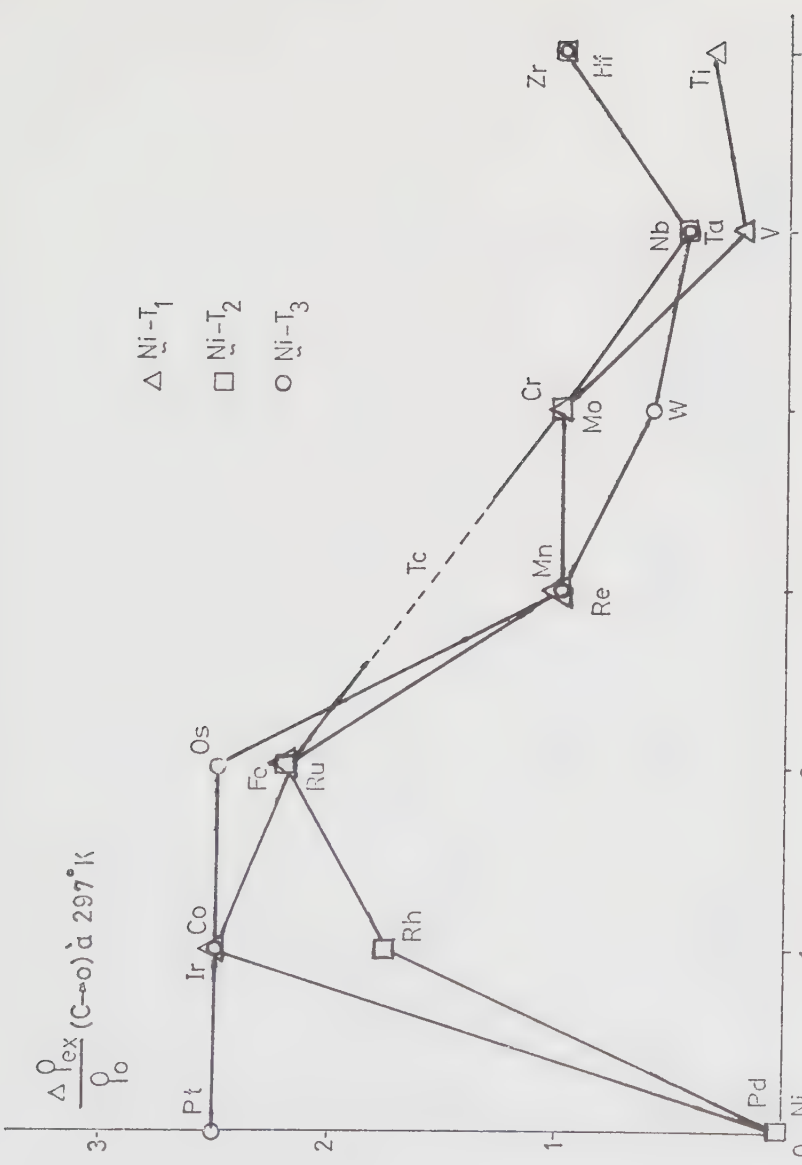


Fig.II.9 : Déviations à la loi de Matthiessen pour les alliages de nickel à 297°K

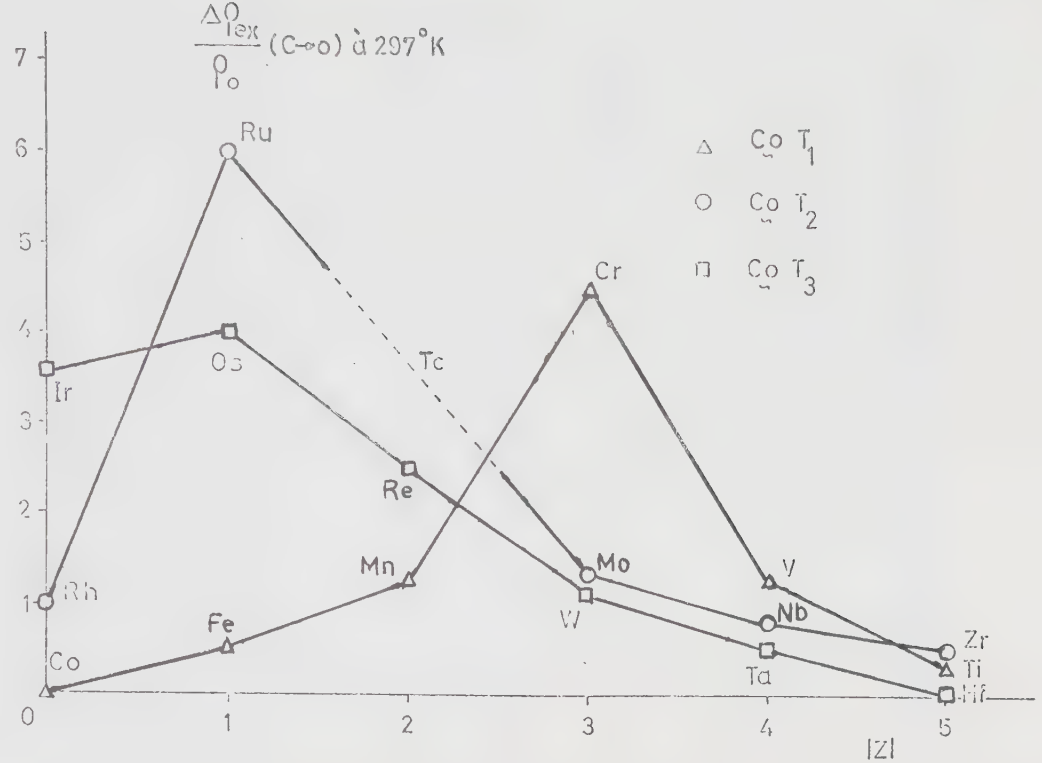


Fig.II.10 : Déviations à la loi de Matthiessen pour les alliages de cobalt à 297°K

II.- Analyse des résistivités des alliages dilués de nickel et de cobalt dans un modèle de conduction à deux bandes.

Après avoir précisé le sens physique des contributions à la résistivité dans un modèle de conduction à deux bandes couplées, nous exposons les méthodes utilisées pour séparer les résistivités associées aux bandes ↑ et ↓ . Puis, nous présentons les résultats obtenus.

II.1. Expression de la résistivité dans un modèle à deux bandes couplées.

Une présentation sommaire du modèle de conduction à deux bandes nous a permis, dans l'introduction, de rappeler la formule proposée par Campbell et al. (1967) pour exprimer la résistivité mesurée ρ en fonction des résistivités ρ_σ associées aux sous-bandes $\sigma(\uparrow,\downarrow)$ et de la résistivité de couplage $\rho_{\uparrow\downarrow}$:

$$\rho = \frac{\rho_\uparrow \rho_\downarrow + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad . \qquad \text{(II 3)}$$

Il importe d'expliciter les processus de diffusion intervenant dans les termes $\rho_\uparrow$, $\rho_\downarrow$ et $\rho_{\uparrow\downarrow}$. A cet effet, une étude détaillée de l'équation de Boltzmann a été faite pour deux bandes de conduction ($s_\uparrow$ et $s_\downarrow$) couplées, et une bande $d_\downarrow$ intervenant essentiellement par ses trous qui piègent les électrons de conduction. On suppose que les électrons des deux bandes de conduction ont la même masse effective m^* et la même vitesse v au niveau de Fermi. La résistivité peut s'exprimer alors par une formule générale, valable pour tous les processus de diffusion considérés, sans rien supposer sur les temps de relaxation :

(voir Durand 1969; Fert 1970; Hugel 1971) :

$$\rho = \frac{\tilde{\rho}_{\uparrow}\,\tilde{\rho}_{\downarrow} - \rho_{\uparrow\downarrow}^{2}}{\tilde{\rho}_{\uparrow} + \tilde{\rho}_{\downarrow} + 2\rho_{\uparrow\downarrow}} \qquad \text{(II 4)}$$

avec les notations suivantes :

$$\tilde{\rho}_{\uparrow} = c\rho_{\uparrow}^{\circ} + \rho_{\uparrow}^{\circ p} + \rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ M} + \rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ e} + \rho_{\uparrow d}^{\circ B} + \rho_{\uparrow d}^{\circ M} \qquad \text{(II 5)}$$

$$\tilde{\rho}_{\downarrow} = c\rho_{\downarrow}^{\circ} + \rho_{\downarrow}^{\circ p} + \rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ M} + \rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ e} + \rho_{\downarrow d}^{\circ B} + \rho_{\downarrow d}^{\circ p} \qquad \text{(II 6)}$$

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = \rho_{\uparrow\downarrow}^{M} + \rho_{\uparrow\downarrow}^{e} \qquad \text{(II 7)}$$

- où $c\rho_{\sigma}^{\circ}$ sont les résistivités des bandes σ dues aux collisions électrons-impuretés; dans $c\rho_{\sigma}^{\circ}$ sont inclus les termes de renormalisation dus à l'effet de l'impureté sur le couplage interbande (modification des termes électrons-magnons et électrons-électrons). On supposera par la suite que la loi de Matthiessen est vérifiée dans chaque bande σ, et donc que $c\rho_{\sigma}^{\circ}$ est indépendant de la température. Ceci implique que la structure électronique de l'impureté ne varie pas avec la température et que le terme de modification du spectre de phonons dû à l'impureté est négligeable (Kagan et Zhernov 1966);
- les $\rho_{\sigma}^{\circ p}$ représentent, pour les bandes σ supposées seules, les résistivités dues aux collisions électrons-phonons;
- les $\rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ M}$ et les $\rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ e}$ représentent, pour la bande ↑ en présence de la bande ↓ (et inversement) les résistivités dues aux collisions électrons-magnons ($\rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ M}$) et électrons-électrons ($\rho_{\uparrow\downarrow}^{\circ e}$);

- les $\rho^{M}_{\uparrow\downarrow}$ et les $\rho^{e}_{\uparrow\downarrow}$ sont les résistivités dues au couplage entre les bandes ↑ et ↓ sous l'action des collisions électrons-magnons et électrons-électrons (Mannari 1959; Bourquard et al. 1968; Fert 1969); on suppose que les termes de couplage interbande dus à l'impureté sont négligeables;
- les $\rho^{\circ B}_{\sigma d}$ représentent, pour les bandes σ supposées seules, les résistivités dues au processus de diffusion électrons-électrons de Baber (1937);
- $\rho^{\circ M}_{\uparrow d}$ est, pour la bande ↑ supposée seule, la résistivité due aux collisions électrons-magnons avec renversement de spins ($s_{\uparrow}$-$d_{\downarrow}$, Goodings 1963);
- $\rho^{\circ p}_{\downarrow d}$ représente, pour la bande ↓ supposée seule, la résistivité due aux collisions électrons-phonons sans renversement de spins ($s_{\downarrow}$-$d_{\downarrow}$, Mott 1935-1936; Wilson 1938).

Si l'on écrit $\tilde{\rho}_{\sigma}$ sous la forme :

$$\tilde{\rho}_{\sigma} = c\rho^{\circ}_{\sigma} + \tilde{\rho}_{m\sigma}$$

où $\tilde{\rho}_{m\sigma}$ regroupe toutes les contributions associées à la bande σ de la matrice, il apparaît que les deux termes $\tilde{\rho}_{m\uparrow}$ et $\tilde{\rho}_{m\downarrow}$ diffèrent essentiellement par les résistivités $\rho^{\circ M}_{\uparrow d}$ (électrons-magons) et $\rho^{\circ p}_{\downarrow d}$ (électrons-phonons).

Il suffit d'écrire $\rho_{\sigma} = \tilde{\rho}_{\sigma} - \rho_{\uparrow\downarrow}$ pour retrouver la formule de Campbell et al (1967)(II 3). Les $\rho_{m\sigma}$ de la formule (II 3) ne désignent donc pas les résistivités de la matrice associée aux bandes σ seules, mais elles recouvrent des termes de couplage électrons-magnons et électrons-électrons.

II.2. Méthodes de séparation des résistivités associées aux bandes ↑ et ↓.

Nous avons utilisé deux méthodes pour séparer les contributions des bandes ↑ et ↓ à la résistivité des alliages ferromagnétiques : l'étude de la résistivité résiduelle d'alliages ternaires et l'analyse de la variation en fonction de la concentration en impuretés, à une température T quelconque, des écarts à la loi de Matthiessen dans des alliages binaires. La première méthode a été appliquée aux alliages Ni Co Cr; la seconde méthode a été employée pour nos résultats à 77 et 297°K sur les alliages binaires de nickel et de cobalt avec les éléments de transition. La première méthode est spécialement adaptée pour la détermination des ρ_σ° (sans rien supposer sur la matrice, puisque $\rho_{m\sigma} = \rho_{\uparrow\downarrow} \simeq o$). La deuxième méthode permet de déterminer en outre les valeurs des $\rho_{m\sigma}$ et de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ à une température T quelconque. Nous exposons successivement les deux procédés.

II.2.1. Alliages ternaires à température nulle.

Les résistivités sont mesurées à une température telle que $\rho_{m\sigma} = \rho_{\uparrow\downarrow} = o$. A 4.2°K, on a : $\rho(Ni) = 0.03\ \mu\Omega.cm$
et : $\rho(Co) = 0.04\ \mu\Omega.cm$.

Ces valeurs entrent dans les marges d'erreurs des résistivités mesurées à 4.2°K sur les alliages, compte tenu de l'imprécision dans la détermination des concentrations en impuretés.

Soit c_1 et c_2 les concentrations des impuretés de l'alliage ternaire. On suppose que les interactions entre impuretés sont négligeables; cette hypothèse peut être vérifiée à partir

des mesures d'aimantation moyenne : l'aimantation $\bar{\mu}(c_1, c_2)$ de l'alliage ternaire doit être reliée à la variation $\frac{d\bar{\mu}}{dc}$ observée dans les alliages binaires correspondants par la relation :

$$\bar{\mu}(c_1, c_2) = \bar{\mu}_m + c_1 \frac{d\bar{\mu}}{dc_1} + c_2 \frac{d\bar{\mu}}{dc_2}$$

où $\bar{\mu}_m$ est l'aimantation de la matrice.
On suppose en outre que la loi de Matthiessen est vérifiée dans chaque bande σ:

$$\rho^\circ_\sigma (c_1, c_2) = c_1 \rho^\circ_{1\sigma} + c_2 \rho^\circ_{2\sigma}$$

où les $\rho^\circ_{i\sigma}$ sont les résistivités résiduelles associées aux bandes σ pour l'impureté i dans l'alliage binaire correspondant.

Dans le modèle de conduction à deux courants, la résistivité mesurée s'écrit :

$$\rho^\circ(c_1, c_2) = \frac{\rho^\circ_\uparrow \rho^\circ_\downarrow}{\rho^\circ_\uparrow + \rho^\circ_\downarrow} .$$

La résistivité $\rho^\circ(c_1, c_2)$ n'est pas proportionnelle à c_1 ni à c_2. Mais, on obtient :

$$\rho^\circ(c_1, c_2) = c_1 f_1(\lambda) = c_2 f_2(\lambda^{-1})$$

avec $\lambda = \frac{c_2}{c_1}$, $\quad f_1(\lambda) = \frac{(\rho^\circ_{1\uparrow} + \lambda\rho^\circ_{2\uparrow})(\rho^\circ_{1\downarrow} + \lambda\rho^\circ_{2\downarrow})}{\rho^\circ_{1\uparrow} + \rho^\circ_{1\downarrow} + \lambda(\rho^\circ_{2\uparrow} + \rho^\circ_{2\downarrow})}$ (II 8)

et f_2 se déduit de f_1 par le changement d'indice $1 \Longleftrightarrow 2$.
La connaissance des valeurs expérimentales des résistivités résiduelles des alliages binaires ρ°_i et des pentes initiales $\alpha_1 = \frac{df_1}{d\lambda}(\lambda = o)$ et $\alpha_2 = \frac{df_2}{d\lambda^{-1}}(\lambda^{-1} = o)$ suffit pour déterminer quantitativement les $\rho^\circ_{i\sigma}$. (voir Léonard et al. 1969).

L'étude des alliages Ni Co Cr a permis de vérifier la validité du modèle; en particulier, ρ°/c_1 est indépendant de c_1 pour une valeur donnée de λ.
On obtient pour le rapport $\alpha = \frac{\rho^\circ_\downarrow}{\rho^\circ_\uparrow}$ les valeurs suivantes :

$$20 \leq \alpha(Co) \leq 30$$

$$0.20 \leq \alpha(Cr) \leq 0.37$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par une autre méthode de décomposition (Fert 1969) :

$\alpha(Co) = 30$ et $\alpha(Cr) = 0.45$

Par ailleurs, d'autres études d'alliages ternaires ont donné pour le cobalt dans le nickel, des résultats concordants :

Ni Co Ru (Roussel 1970) : $26 \leq \alpha(Co) \leq 32$

Ni Co Ge (Hugel 1971) : $15 \leq \alpha(Co) \leq 20$

Des mesures de résistivités résiduelles sur des alliages ternaires à base de cobalt ont permis également de déterminer les valeurs des ρ°_σ pour le fer, l'iridium, le ruthénium et l'osmium dans le cobalt (Loegel et Gautier 1971).

II.2.2. Alliages binaires à une température T quelconque.

A une température T quelconque, les contributions $\rho_{m\sigma}(T)$ de la matrice ne sont plus négligeables, ni le terme de couplage $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)$ supposé lié à la matrice seule. La résistivité à la température T d'un alliage ferromagnétique binaire, de concentration c en impureté, s'écrit alors :

$$\rho_{all}(T,c) = \frac{\left[\rho_{m\uparrow}(T)+c\rho_{o\uparrow}(T)\right]\left[\rho_{m\downarrow}(T)+c\rho_{o\downarrow}(T)\right]+\rho_{\uparrow\downarrow}(T)\left[\rho_{m\uparrow}(T)+\rho_{m\downarrow}(T)+c\left(\rho_{o\uparrow}(T)+\rho_{o\downarrow}(T)\right)\right]}{\rho_{m\uparrow}(T)+\rho_{m\downarrow}(T)+c\left[\rho_{o\uparrow}(T)+\rho_{o\downarrow}(T)\right]+4\rho_{\uparrow\downarrow}(T)}$$

(II 2)

Cette formule suppose explicitement que $\rho_{\uparrow\downarrow}$ est indépendant de c. Une telle hypothèse, bien qu'elle ne soit pas nécessaire, s'avère en fait suffisante pour les alliages que nous avons étudiés.

Si l'on dispose, à une température T, des valeurs expérimentales de $\rho_m(T)$ (qui s'écrit d'après la formule II 9 en faisant c = o) et de $\rho_{all}(T,c)$ pour des concentrations c en nombre suffisant, il est possible de déterminer les cinq paramètres $\rho_{m\sigma}(T)$, [illegible] et [illegible](T).

Pour que le modèle soit cohérent, on doit obtenir les mêmes valeurs de $\rho_{m\sigma}(T)$ et de $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)$ en faisant la même analyse à la même température sur un alliage de même matrice et d'impureté différente.

Compte tenu de la précision de nos mesures de résistivité et du dosage des impuretés, il est en fait assez difficile d'évaluer la variation thermique des ρ°_σ (et donc l'écart à la loi de Matthiessen dans chaque bande). Nous avons donc fait l'hypothèse supplémentaire $\rho^\circ_\sigma(T = o) = \rho^\circ_\sigma(T)$. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que les écarts à la loi de Matthiessen pour un métal normal n'excèdent pas quelques pourcents. L'approximation est donc raisonnable, sauf peut-être dans les alliages où l'e. l.v. est centré près du niveau de Fermi et où une variation explicite de la structure électronique de l'impureté avec la température n'est pas exclue. Il faudra donc comparer les valeurs de $\rho^\circ_\sigma(4.2°K)$ (obtenues par l'étude d'alliages ternaires) avec nos valeurs de $\rho^\circ_\sigma(77°K)$ et de $\rho^\circ_\sigma(297°K)$, pour tester la cohérence de cette hypothèse.

II.3. Résultats de la décomposition.

Nous présentons les résultats obtenus pour les alliages de nickel, puis pour les alliages de cobalt avec les éléments de

transition, en analysant nos mesures à 77 et 297°K dans un modèle de conduction à deux courants couplés.

II.3.1. Alliages de nickel avec les éléments de transition.

Nous avons vu que les valeurs de α(Co) et α(Cr) calculées à partir de nos mesures sur les Ni Co Cr à 4.2°K sont en accord raisonnable avec les valeurs calculées par Fert et Campbell (1968) à partir de mesures sur des alliages binaires entre 4 et 40°K. Une analyse de mesures de résistivité sur des alliages binaires de Ni Co et de Ni Cr aboutit aussi à des valeurs de α très voisines. Ainsi, pour le chrome dans le nickel, on obtient les valeurs suivantes pour α :

	4.2°K	4 à 40°K(Fert)	77°K	273°K
α(Cr)	0.37	0.38	0.32	0.34

L'hypothèse $\rho_\sigma^\circ(o) = \rho_\sigma^\circ(T)$ semble donc raisonnable.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à 77°K ne peut s'interpréter qu'avec les valeurs suivantes :

$$\mu(Ni) = \frac{\rho_{m\downarrow}}{\rho_{m\uparrow}} = 2.6 \qquad \rho_{\uparrow\downarrow}(77°K) = 0.3\mu\Omega.cm$$

La valeur de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ est imposée par l'analyse des résultats sur les alliages Ni Co (alliages où α est grand par rapport à 1). Une valeur nulle pour $\rho_{\uparrow\downarrow}$(77°K) amènerait à prendre des valeurs différentes de μ pour les alliages où α est grand (Ni Co) et pour ceux où α est petit devant 1 (Ni Ru). Les valeurs de μ et de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ à 77°K sont du même ordre de grandeur que celles proposées par Fert (1969). Les valeurs de ρ_σ° déterminées à partir des mesures de résistivité à 77°K sont reportées sur les fig. II 11 (deuxième série de transition) et II 12 (troisième série

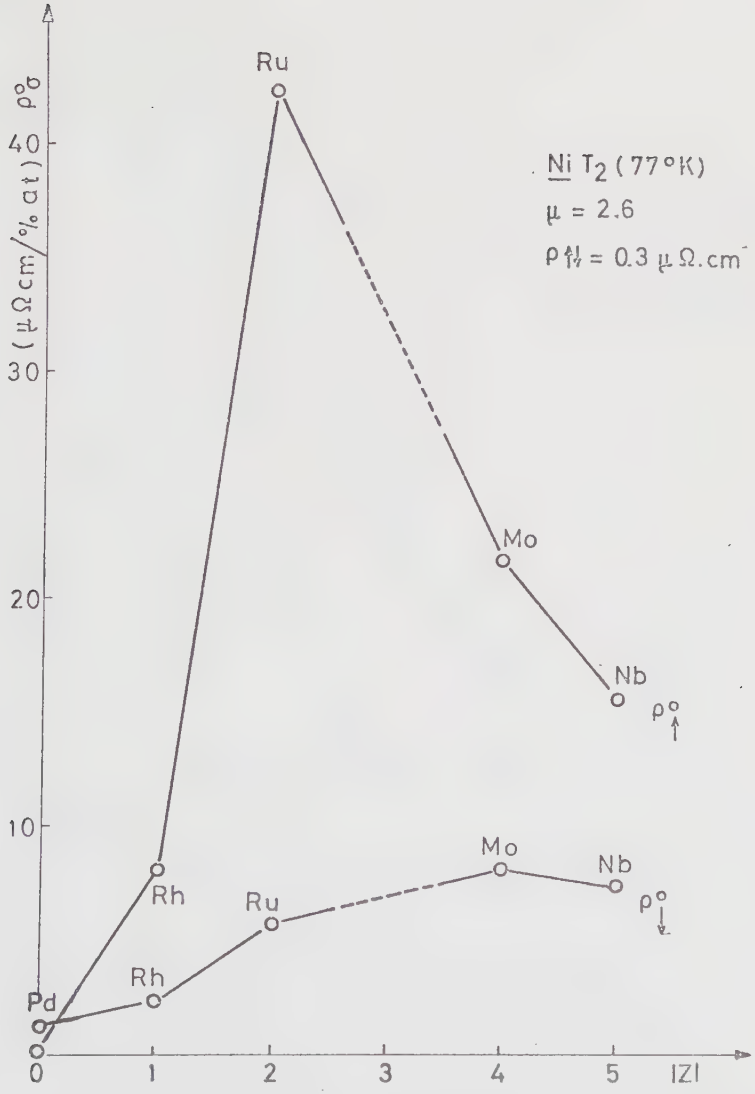


Fig.II.11 : Résistivités résiduelles ρ°_{σ} pour les impuretés de la deuxième série de transition dans le nickel (d'après les mesures à 77°K)

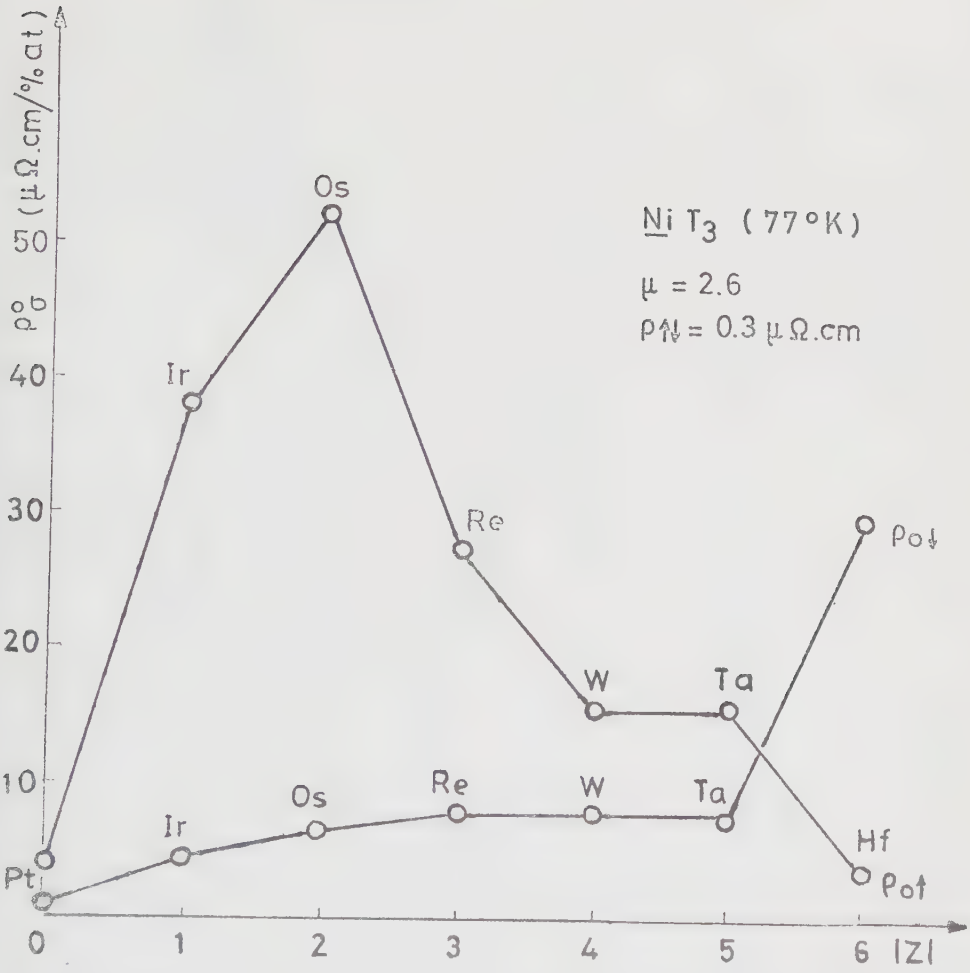


Fig.II.12 : Résistivités résiduelles ρ°_{σ} pour les métaux de la troisième série de transition dans le nickel (d'après les mesures à 77°K)

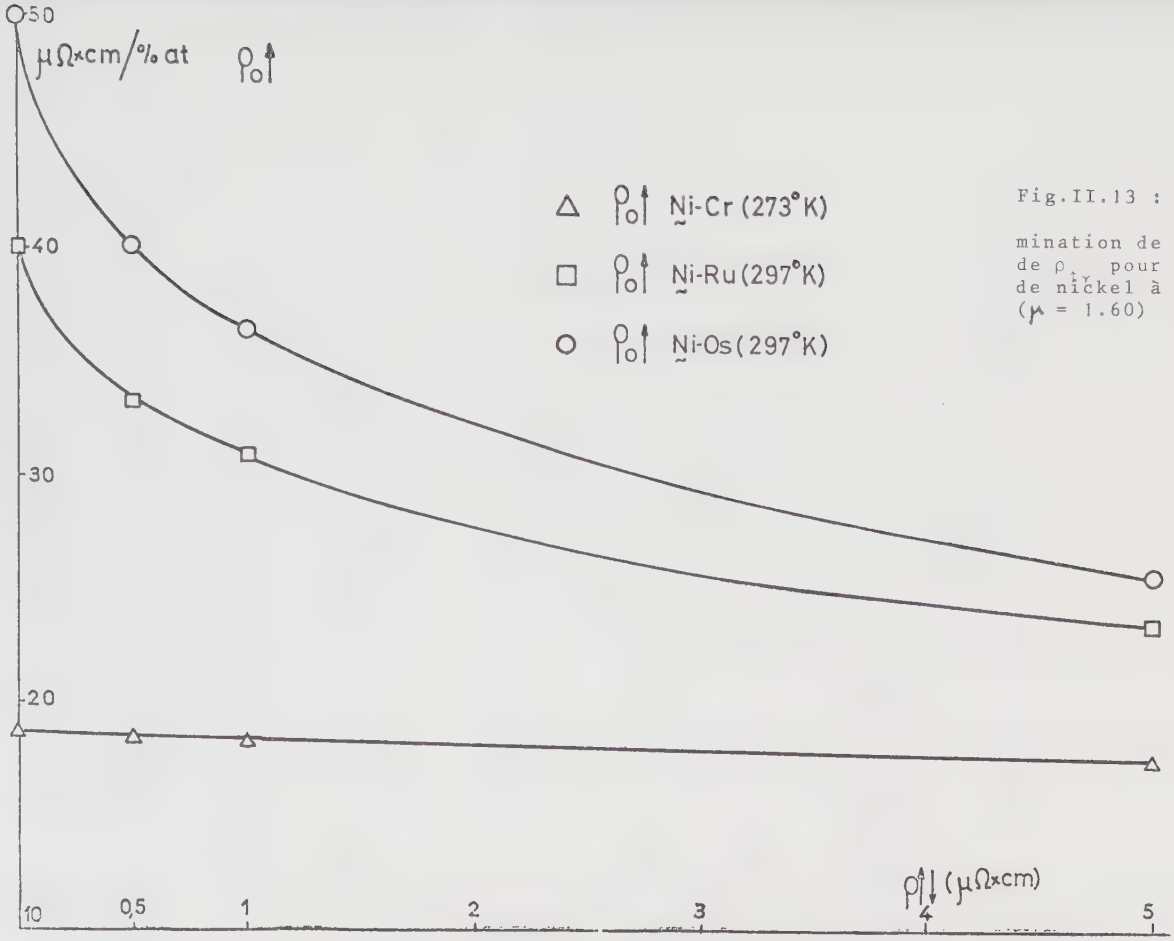


Fig.II.13 : Sensibilité de la détermination de $\rho_{\uparrow}^{\bullet}$ à la valeur de $\rho_{\uparrow}$ pour les alliages de nickel à 297°K (μ = 1.60)

de transition).

Les résultats expérimentaux obtenus à 297°K permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

i) le terme de mélange de spin n'est pas très grand vis à vis des résistivités $\rho_{m\sigma}$; en effet, dans ce cas, on aurait un écart à la loi de Matthiessen proportionnel à la concentration: $\Delta\rho(300°K,c) \simeq \frac{c}{4}(\rho^{\circ}_{\uparrow} + \rho^{\circ}_{\downarrow})$, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux (voir fig. II 6 pour le Ni Ru).

ii) les mesures expérimentales peuvent s'interpréter avec une valeur de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ petite par rapport aux résistivités $\rho_{m\sigma}$; mais elles ne sont pas suffisamment précises pour déterminer la valeur de $\rho_{\uparrow\downarrow}$. En choisissant $\rho_{\uparrow\downarrow} \simeq o$, l'ensemble des résultats expérimentaux s'interprète avec une valeur de μ comprise entre 1.60 et 1.86. Les ρ°_{σ} sont très sensibles au choix de μ; ainsi pour le Ni Ru, si $\mu = 1.60$, on a : $\rho^{\circ}_{\uparrow} = 40\ \mu\Omega.cm/\%at$; et pour $\mu = 1.86$, on a $\rho^{\circ}_{\uparrow} = 27.2\ \mu\Omega.cm/\%at$. Par contre, pour une valeur de μ donnée, les valeurs de $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ varient assez lentement en fonction de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ (fig. II 13).

Nos mesures ne nous permettent donc pas de donner une valeur précise de $\rho_{\uparrow\downarrow}(300°K)$; il n'est pas possible non plus d'évaluer la variation thermique des ρ°_{σ} entre 4°K et la température ambiante.

II.3.2. Alliages de cobalt avec les éléments de transition.

La détermination du rapport $\mu = \frac{\rho_{m\downarrow}}{\rho_{m\uparrow}}$ pour le cobalt à 77 et 297°K est relativement facile étant donné la grande sensibilité des résistivités calculées à la valeur de μ.(fig. II 14). Mais il est difficile d'évaluer le terme $\rho_{\uparrow\downarrow}$, parce que seules les valeurs de ρ°_{σ} pour le fer dans le cobalt sont sensibles à la valeur de $\rho_{\uparrow\downarrow}$.

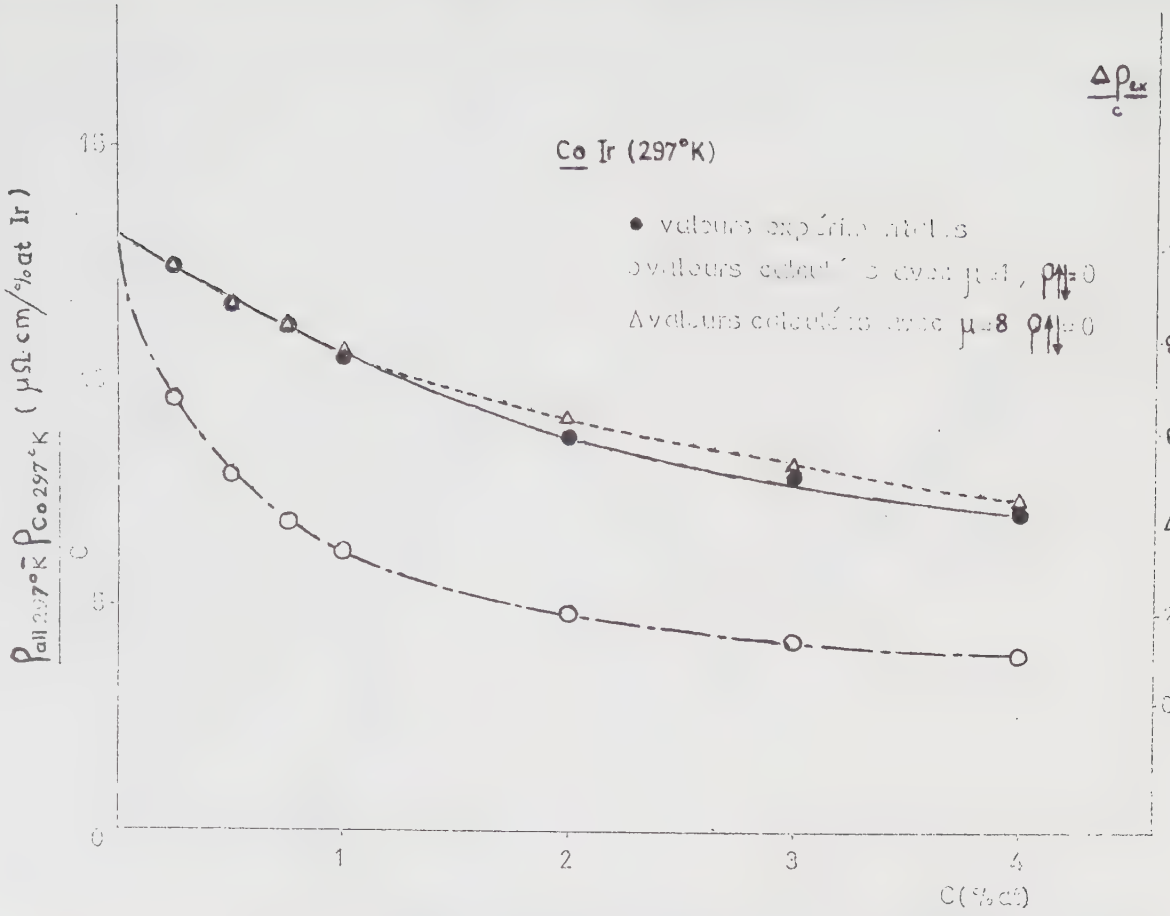


Fig.II.14 : Valeur de μ à 297°K pour les alliages de cobalt : précision dans la détermination de μ.

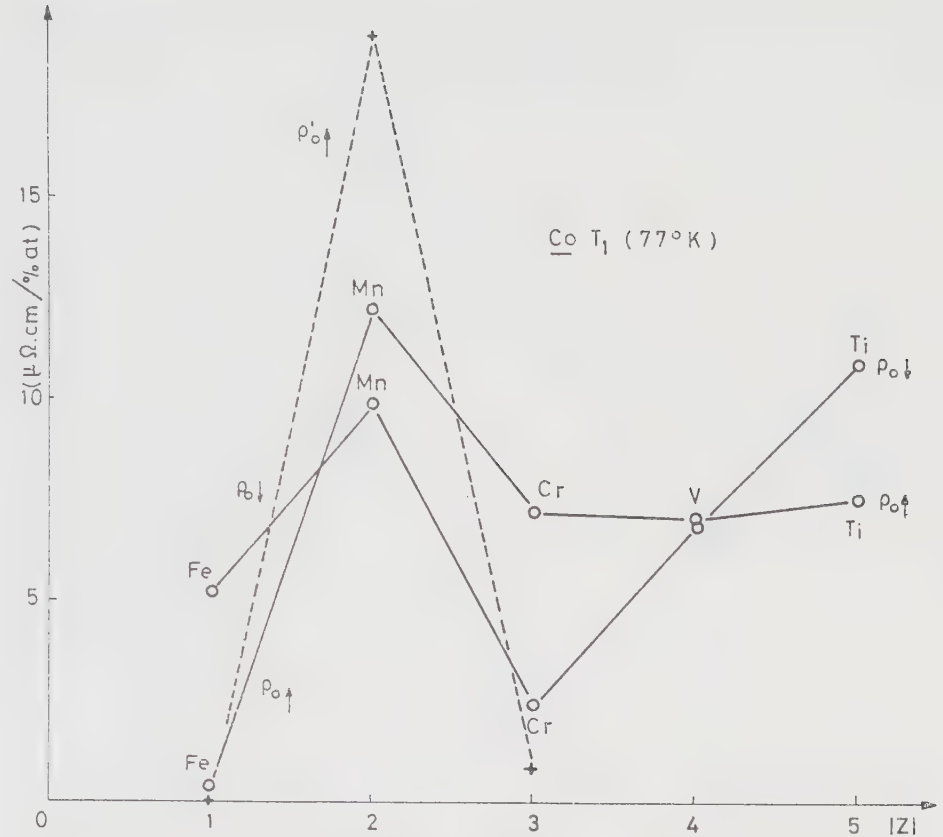


Fig.II.15 : Résistivités résiduelles ρ_{σ}° pour les métaux de la première série de transition dans le cobalt (d'après les mesures à 77°K). (μ = 11; $\rho_{\uparrow\downarrow}$ = 0.4μΩ.cm). On a porté en pointillé les valeurs de $\rho_{\uparrow}^{\prime\circ}$ calculées à partir des valeurs de Z↑.

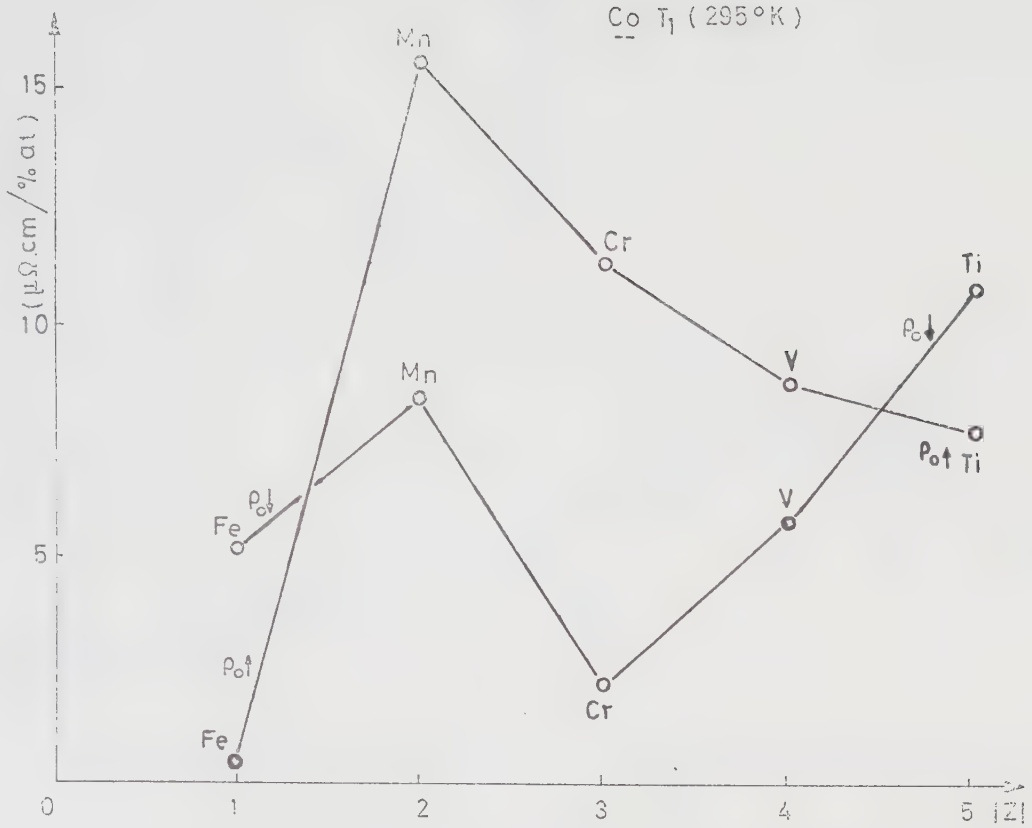


Fig.II.16 : Résistivités résiduelles ρ_g^o pour les métaux de la première série de transition dans le cobalt (d'après les mesures à 295°K). (μ = 8).

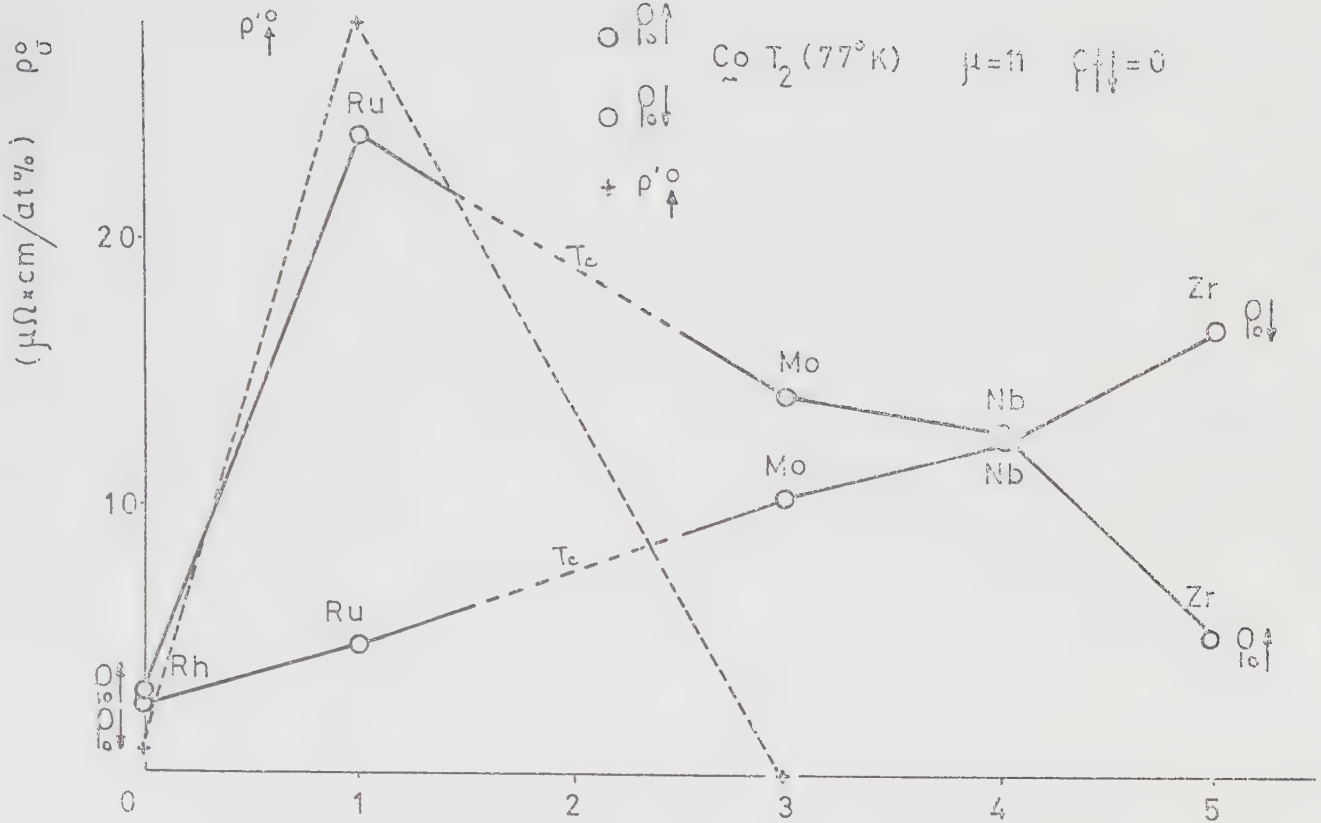


Fig.II.17 : Résistivités résiduelles ρ_σ° pour les métaux de la deuxième série de transition dans le cobalt (d'après les mesures à 77°K). Les valeurs de $\rho'^\circ_\uparrow$ calculées à partir des valeurs de $Z_\uparrow$ sont portées en pointillé.

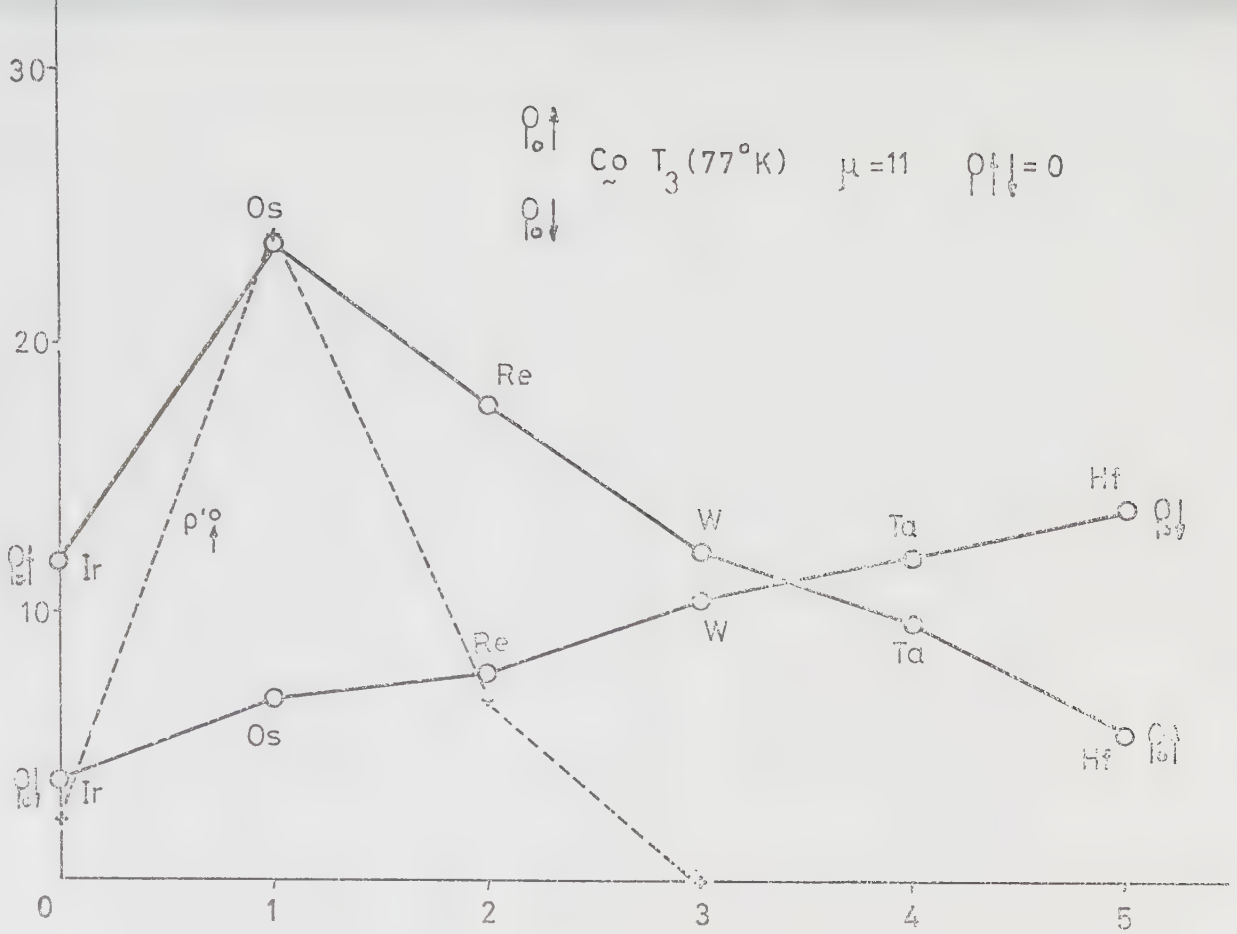


Fig.II.18 : Résistivités résiduelles ρ_σ^0 pour les métaux de la troisième série de transition dans le cobalt (d'après les mesures à 77°K)
Les valeurs de $\rho_\uparrow^{'0}$ calculées à partir des valeurs de $Z_\uparrow$ sont portées en pointillé.

Ainsi, à 77°K, pour μ = 11, on a $\alpha(Fe) \geq 1$ si $\rho_{\uparrow\downarrow} = 0$; et $\alpha(Fe) = 12$ si $\rho_{\uparrow\downarrow} = 0.4\mu\Omega.cm$. Par contre, si $\rho_{\uparrow\downarrow}$ varie de o à $0.25\mu\Omega.cm$, $\rho^{\circ}_{\uparrow}(Mn)$ ne varie que de 9.85 à 10.05 $\mu\Omega/\%at$, ce qui est inférieur aux erreurs expérimentales. Nos mesures ont donc été faites à des températures trop élevées pour que le taux de couplage puisse être mis en évidence. Des mesures de résistivité entre 4 et 50°K en ont montré l'existence et en ont étudié la variation thermique .(Loegel 1969; Loegel et Gautier 1971)

L'ensemble des résultats expérimentaux sur les alliages binaires du cobalt impose à 77°K une valeur de $\mu(Co) = 11$, et à 297°K, $\mu = 8$.

Les valeurs de ρ°_{σ} obtenues par l'analyse des mesures sont reportées sur les figures II 15 et 16 (première série de transition à 77 et 297°K), II 17 (deuxième série à 77°K), II 18 (troisième série à 77°K). La validité des résultats obtenus sera discutée plus loin (IV)

III.- Interprétation des résultats obtenus dans un modèle de conduction à deux bandes.

La détermination quantitative des résistivités associées aux sous-bandes du nickel et du cobalt et des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt permet de comparer les valeurs obtenues pour $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ aux valeurs de $\rho'^{\circ}_{\uparrow}$ calculées à partir des mesures d'aimantation. Nous discuterons brièvement aussi le comportement des $\rho^{\circ}_{\downarrow}$ en fonction de $|Z|$, l'ordre de grandeur de μ pour le nickel et le cobalt , et l'ordre de grandeur du terme de couplage.

III.1. Variation de $\rho_{\uparrow}^{\circ}$ en fonction de $|Z|$.

Les maxima obtenus pour $\rho_{\uparrow}^{\circ}$ pour chacune des séries de transition dans le nickel et le cobalt mettent en évidence l'effet de valence et l'effet de période. Nous comparons ensuite les valeurs de ces maxima aux renseignements fournis par les mesures d'aimantation moyenne.

III.1.1. Effet de valence et effet de période.

Dans chaque série de transition dissoute dans le nickel et le cobalt, il apparaît un maximum de $\rho_{\uparrow}^{\circ}$ pour une certaine valeur de $|Z|$ (effet de valence). Cette valeur de $|Z|$ est plus petite pour les métaux des deuxième et troisième séries que pour ceux de la première série (effet de période). Pour les deuxième et troisième séries, les maxima indiquent que l'e.l.v. traverse le niveau de Fermi pour le ruthénium et l'osmium ($|Z| = 1$ par rapport au cobalt, $|Z| = 2$ par rapport au nickel) alors que pour la première série de transition le maximum apparaît au chrome dans le nickel ($|Z| = 4$) et au manganèse dans le cobalt ($|Z| = 2$).

Ces indications, suggérées seulement par les mesures de résistivité résiduelle, sont désormais sans équivoque et en parfait accord avec les autres données expérimentales sur ces alliages : mesures d'aimantation moyenne, de diffraction de neutrons, de RMN, de P.T.E., de chaleur spécifique.

III.1.2. Lien entre les mesures d'aimantation et de résistivité

Si nous supposons que la densité d'états associée aux

e.l.v. est lorentzienne, l'accroissement de densité d'états $d_\uparrow$ est donné par :

$$\Delta n_{d_\uparrow}(\varepsilon) = \frac{5\Delta}{\pi[(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Delta^2]} \quad ,$$

où 2Δ est la largeur de la résonance $s_\uparrow d_\uparrow$.
Les valeurs de $Z_\uparrow$ et de $\rho^\circ_\uparrow$ ne dépendent alors que du rapport

$$x = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_d}{\Delta}$$

$$Z_\uparrow = -2.5 + \frac{1}{\pi} \text{Arc tg } x$$

$$\rho^{\circ}_{\uparrow}(\ell = 2) = A_\ell \sin^2 \delta_2(\varepsilon_F) = \frac{A_\ell}{1+x^2} \quad , (\mu\Omega.\text{cm/\%at}).$$

où A_ℓ , pour un gaz d'électrons libres, est :

$$A_\ell = \frac{20\,\pi}{n_\uparrow k_F} \quad (\mu\Omega.\text{cm/\%at}).$$

$n_\uparrow$ désignant le nombre d'électrons $s_\uparrow$ par atome.

Il est intéressant de comparer les valeurs des $\rho^\circ_\uparrow$ déduites des mesures de résistivité et les résistivités $\rho'^\circ_\uparrow$ calculées à partir des valeurs expérimentales de $Z_\uparrow$. Nous examinons successivement le cas des alliages de nickel et celui des alliages de cobalt.

a) Alliages de nickel.

Pour le chrome dans le nickel, on a $Z_\uparrow = -4$ et $\rho^\circ_\uparrow = 19\mu\Omega.\text{cm/\%at}$. Le coefficient A_{calc} déterminé à partir de ces valeurs est $A_{calc} = 55\mu\Omega.\text{cm/\%at}$, alors que A_ℓ calculé pour un gaz d'électrons libres vaut $A_\ell = 73.6\mu\Omega.\text{cm/\%at}$. L'écart entre ces deux valeurs de A peut s'interpréter à partir de l'anisotropie de la surface de Fermi $s_\uparrow$.

Si on admet la valeur de A_{calc} calculée à partir des résultats sur le Ni Cr, on peut alors déterminer $\rho'^\circ_\uparrow$ pour tous

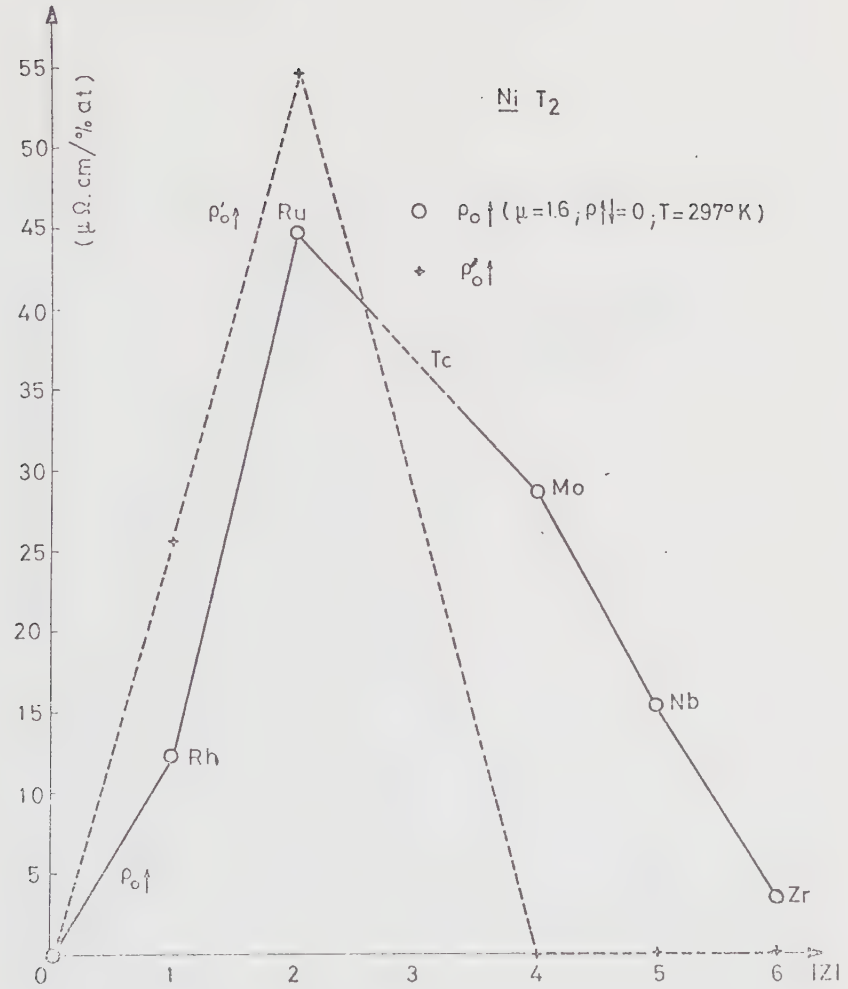


Fig.II.19 : Alliages de nickel avec les métaux de la deuxième série de transition : comparaison entre les valeurs de $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ déterminées d'après nos mesures à 297°K et les valeurs de $\rho'^{\circ}_{\uparrow}$ calculées à partir des valeurs de $Z_{\uparrow}$.

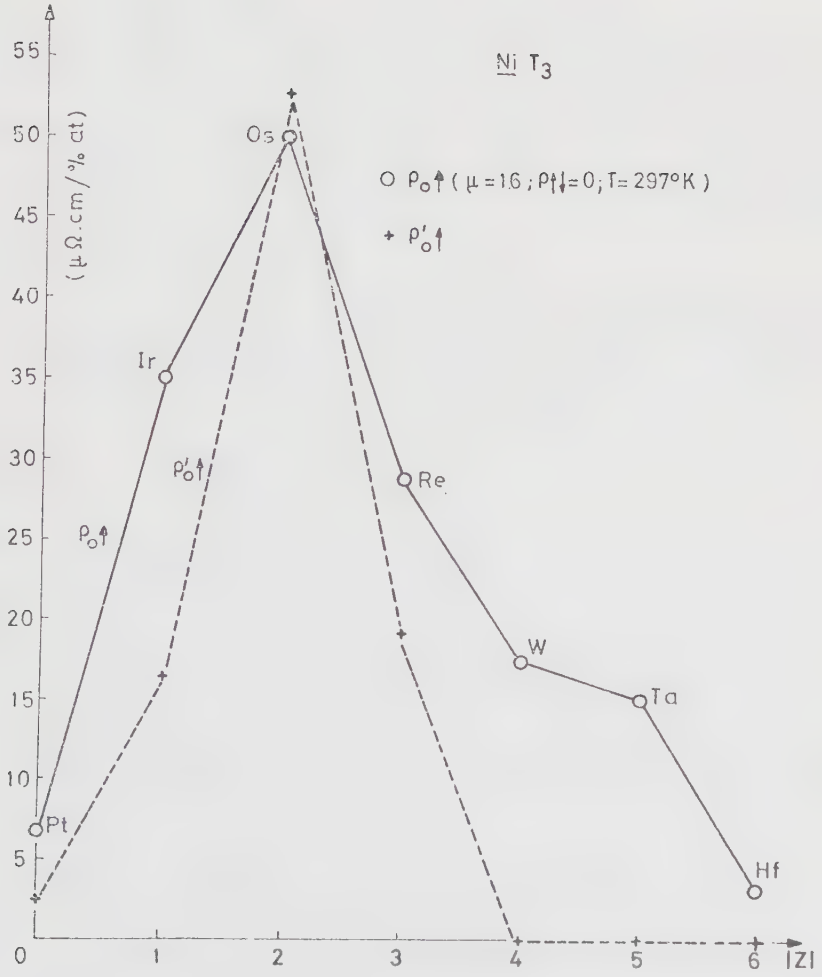


Fig.II.20 : Alliages de nickel avec les métaux de la troisième série de transition : comparaison entre les valeurs de $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ déterminées à partir de nos mesures à 297°K et les valeurs de $\rho'^{\circ}_{\uparrow}$ calculées à partir des valeurs de $Z_{\uparrow}$.

les autres éléments dans le nickel à partir des valeurs de $Z_\uparrow$ données par les mesures d'aimantation. Quand l'e.l.v. traverse le niveau de Fermi (valeurs de $Z_\uparrow$ voisines de -2.5), on peut négliger les déphasages correspondant à $\ell \neq 2$; on trouve effectivement pour le ruthénium et l'osmium dans le nickel un bon accord quantitatif entre les valeurs de $\rho'^{\circ}_\uparrow$ et les $\rho^{\circ}_\uparrow$ obtenus par l'analyse des écarts à la loi de Matthiessen (voir fig.II 19 et II 20).

Par contre, lorsque l'e.l.v. est bien au-dessus du niveau de Fermi ($|Z|$ grand), les termes $\ell \neq 2$ fournissent une contribution non négligeable à la résistivité et les valeurs de $\rho^{\circ}_\uparrow$ sont nettement plus grandes que celles de $\rho'^{\circ}_\uparrow$.

b) Alliages de cobalt.

En admettant que pour les Co Ru et Co Os (où $Z_\uparrow \simeq -2.5$) on ait $\rho^{\circ}_\uparrow = \rho'^{\circ}_\uparrow$, on obtient $A_{calc} = 24\mu\Omega.cm/\%at.$, valeur inférieure (comme dans le nickel et sans doute pour les mêmes raisons) à celle de $A_\ell = 34\mu\Omega.cm/\%at$ obtenue pour un gaz d'électrons libres. A partir de A_{calc}, on peut déterminer les valeurs des $\rho'^{\circ}_\uparrow$ pour les différents $Z_\uparrow$. Comme pour les alliages de nickel, la différence $\rho^{\circ}_\uparrow - \rho'^{\circ}_\uparrow$ est une mesure de l'importance des diffusions non résonnantes ($\ell \neq 2$).(voir les valeurs de $\rho'^{\circ}_\uparrow$ en pointillé sur les fig.II 15 - 17 - 18)

III.2. Variation des $\rho^{\circ}_\downarrow$ en fonction de $|Z|$

Les valeurs de $\rho^{\circ}_\downarrow$ sont à peu près constantes; elles ne dépendent pas notablement ni de la série ni de $|Z|$, sauf pour les valeurs extrêmes de $|Z|$($Z = 0$ et $|Z| = 5$ ou 6). En l'absence d'un calcul complet de la structure électronique de ces

alliages, on ne peut comparer ces valeurs à des valeurs théoriques de la résistivité dans la bande ↓. Mais on peut utiliser la formule de Gomes pour déduire des $\rho^{\circ}_{\downarrow}$ une valeur de V_{sd}.

En négligeant la diffusion s-s, en traitant les électrons s en liaisons fortes et en supposant le potentiel perturbateur localisé, Gomes obtient :

$$\rho^{\circ}_{\downarrow} = \sum_i \frac{2\pi m}{n_{\downarrow} e^2} \frac{|V_{sd}|^2 n_d(\varepsilon_F) + n_s(\varepsilon_F)|V_{sd}|^4 \left[F_i(\varepsilon_F)^2 + \pi^2 n_i(\varepsilon_F)^2\right]}{\left[1 - V_{o\downarrow} F_i(\varepsilon_F)\right]^2 + \pi^2 n_i(\varepsilon_F)^2 V_{o\downarrow}^2}$$

où $n_i(\varepsilon_F)$ et $F_i(\varepsilon_F)$ sont respectivement la densité d'états correspondant à l'orbitale d_i ($i = 1,\ldots 5$) et sa transformée de Hilbert.

L'approximation de liaisons fortes utilisée pour représenter la bande s étant très douteuse, la formule de Gomes ne peut donner qu'un ordre de grandeur de la résistivité. En utilisant les valeurs self-consistentes de $V_{o\downarrow}$ calculées par Hayakawa et Demangeat pour les éléments de la première série de transition dans le nickel et en introduisant dans la formule de Gomes les valeurs de $\rho^{\circ}_{\downarrow}$ obtenues par notre méthode de séparation, on obtient pour V_{sd} les valeurs données par le tableau suivant (V_{sd} exprimé en eV) :

	Co	Fe	Mn	Cr	V
V_{sd}	2.2	3.1	4.3	2.8	2.5

Les valeurs de V_{sd} ainsi calculées, sensiblement constantes pour la première série de transition dans le nickel, semblent relativement grandes; en particulier, elles entraînent, pour les états liés virtuels s-d, des largeurs $\Delta = \pi |V_{sd}|^2 n_s(\varepsilon_F)$ plus grandes (par un facteur 3 ou 4) que celles auxquelles on s'attend ($\Delta \sim 1$eV).

III.3. Ordre de grandeur de $\mu = \frac{\rho_{m\downarrow}}{\rho m_{\uparrow}}$ pour le nickel et le cobalt

Pour le nickel (μ = 2.6 à 77°K et μ ~ 1.6 à 297°K) et pour le cobalt (μ = 11 à 77°K et μ = 8 à 297°K) μ décroît quand la température augmente. Le sens de la variation est raisonnable puisque les deux bandes doivent jouer le même rôle (μ = 1) à la température de Curie.

Nous avons vu plus haut (II 5 et II 6) que les résistivités associées aux bandes ↑ et ↓ de la matrice diffèrent par la présence dans $\rho_{m\uparrow}$ du terme $\rho^{oM}_{\uparrow d}$ (électrons-magnons, Goodings 1963) et par la présence dans $\rho_{m\downarrow}$ d'un terme $\rho^{oP}_{\downarrow d}$ désignant les collisions électrons-phonons (Wilson 1938). L'ordre de grandeur de μ aux températures étudiées indique donc l'importance des processus de diffusion électrons-phonons par rapport aux collisions électrons-magnons. L'écart est plus prononcé pour le cobalt que pour le nickel. Une étude de la variation thermique des $\rho_{m\sigma}$ du cobalt entre 4 et 50°K a permis une analyse détaillée de l'importance relative de ces différents processus (Loegel 1969, Loegel et Cautier 1971).

III.4. Ordre de grandeur du terme de couplage $\rho_{\uparrow\downarrow}$.

Le terme de couplage $\rho_{\uparrow\downarrow}$ est dû aux collisions électrons-magnons et électrons-électrons. La contribution des interactions électrons-magnons est certainement prédominante. Le comportement de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ en fonction de la température (en particulier, la saturation de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ pour des températures supérieures à 50°K) demeure insuffisamment expliqué (Fert 1969, Loegel et Gautier 1971)

IV.- Confirmation et prolongement de nos résultats.

Nos résultats ont été confirmés et précisés par des mesures de résistivité sur des alliages binaires et ternaires à base de cobalt, par des mesures de P.T.E. sur des alliages binaires et ternaires à base de nickel et de cobalt et par des mesures de chaleur spécifique sur les alliages binaires de nickel avec les éléments de transition. Nous résumons successivement les conclusions de ces différentes études.

IV.1. Etudes de résistivité sur des alliages de cobalt. (Loegel 1969, Loegel et Gautier 1971)

Des mesures de résistivité résiduelle sur les alliages ternaires Co Ir Fe, Co Ru Fe et Co Os Fe ont permis de déterminer les ρ_σ° du fer, de l'iridium, du ruthénium et de l'osmium dans le cobalt à 4.2°K. L'étude des écarts à la loi de Matthiessen entre 4 et 50°K sur des alliages binaires à base de cobalt a permis d'analyser la variation des $\rho_{m\sigma}$ et du terme $\rho_{\uparrow\downarrow}$ sur cette gamme de température.

IV.1.1. Résistivité résiduelle d'alliages ternaires à base de cobalt.

La détermination des ρ_σ° par cette méthode est, en principe plus précise que celle obtenue à haute température. Cette analyse impose pour α(Fe) une valeur de α grande devant 1 ($\alpha \simeq 12$), alors que nos mesures pouvaient être interprétées avec $\alpha(Fe) \simeq 1$ et $\alpha(Fe) \simeq 12$. Pour les résistivités associées aux bandes $\uparrow$ et $\downarrow$ de l'iridium, du ruthénium et de l'osmium dans le cobalt, les valeurs obtenues par Loegel (1969) sont très voisines des nôtres :

Impuretés dans le cobalt	4.2°K (Loegel)	77°K (μΩ.cm/%at)
Fe	$\rho_{m\uparrow}$ 0.54	
	$\rho_{m\downarrow}$ 6.62	
	α(Fe) 12.25	
Ir	$\rho_{m\uparrow}$ 11.7	11.85
	$\rho_{m\downarrow}$ 3.82	3.75
	α(Ir) 0.327	0.316
Ru	$\rho_{m\uparrow}$ 22.4	23.8
	$\rho_{m\downarrow}$ 4.86	4.80
	α(Ru) 0.217	0.202
Os	$\rho_{m\uparrow}$ 23.55	23.75
	$\rho_{m\downarrow}$ 6.84	6.80
	α(Os) 0.290	0.286

IV.1.2. Ecarts à la loi de Matthiessen entre 4 et 50°K sur des alliages binaires à base de cobalt.

L'analyse de ces mesures a mis en évidence :

- l'existence d'un terme de mélange de spins dans le cobalt; nos mesures, à plus haute température, étaient moins sensibles à la valeur de $\rho_{\uparrow\downarrow}$;
- un terme de diffusion s-s dans les bandes ↑ et ↓ ; ce terme qui suit une loi de Bloch-Grüneisen est identique à celui d'un métal noble (Cu, Ag) ;
- un terme de diffusion s-d électrons-phonons (bloqué à basse température) dans la bande s↓.

Une décomposition analogue a été tentée pour le nickel à partir de mesures d'écarts à la loi de Matthiessen entre 4 et 50°K sur des alliages binaires de nickel (Hugel 1971-1973). Le terme de Bloch-Grüneisen apparaît dans les bandes s↑ et s↓. Un terme s-d électrons-phonons apparaît aussi dans la bande s↓ (comportement en T^3); mais la température de blocage de ce processus n'a pu être mise en évidence. Les écarts à la loi de Matthiessen sont trop faibles pour les alliages étudiés et la détermination des résistivités associées aux sous-bandes du nickel est, de ce fait, trop imprécise.

IV.2. Mesures de P.T.E. à basse (1.5 à 4.2°K) et haute (77 à 300°K) température sur des alliages binaires et ternaires à base de nickel et de cobalt.
(Léonard 1968, Cadeville et al. 1969, Cadeville 1970, Cadeville et Roussel 1971)

Des méthodes de décomposition analogues à celles utilisées

pour les mesures de résistivité, permettent de déterminer les valeurs des contributions S°_{σ} et $S_{m\sigma}$ associées aux bandes ↑ et ↓ de l'impureté et de la matrice, à partir de mesures à basse température sur des alliages ternaires et à partir de la dépendance en fonction de la concentration en impureté de mesures de P.T.E. sur des alliages binaires à haute température (300°K Les conclusions principales de ces études sont les suivantes :

- aux maxima observés pour $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ en fonction de $|Z|$ correspondent des changements de signe de $S^{\circ}_{\uparrow}$;
- nos valeurs de $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ pour les diverses impuretés étudiées ont été utilisées pour l'analyse des résultats de P.T.E., ce qui est une confirmation de la cohérence de nos résultats,
- les mesures de P.T.E. ont permis, en outre, de déterminer la position $(\varepsilon_F - \varepsilon_d)$ et la largeur 2Δ des e.l.v. dans les alliages de nickel et de cobalt (dans une hypothèse lorentzienne). Le signe de $\varepsilon_F - \varepsilon_d$ est en accord avec les renseignements fournis par les mesures d'aimantation (valeurs de $Z_{\uparrow}$). La largeur 2Δ varie de 0.6 à 1.2 eV.

IV.3. Mesures de chaleur spécifique sur les alliages de nickel avec les éléments de transition .
(Caplain 1972, Caplain et al, 1973)

Un maximum de chaleur spécifique électronique correspond à chacun des pics pour les résistivités $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ (chrome, ruthénium et osmium dans le nickel). Mais les accroissements de chaleur spécifique que l'on mesure sont la somme des contributions des deux sous-bandes $\gamma^{\circ}_{\uparrow}$ et $\gamma^{\circ}_{\downarrow}$. Tant que ces contributions n'ont pu être séparées, il est difficile d'établir une comparaison quantitative entre ces mesures et les autres résultats expérimentaux.

Conclusion

Notre étude sur les résistivités dans les alliages de nickel et de cobalt avec les éléments de transition, interprétée dans un modèle de conduction à deux courants couplés dont nous avons montré la validité et dont nous avons précisé les méthodes d'analyse, a mis en évidence :

- l'apparition d'e.l.v. pour chaque série de métaux de transition dans le nickel et le cobalt (effet de valence) ;
- l'existence d'un effet de période ;
- l'existence d'effets de paires importants pour les alliages présentant des e.l.v. ;
- elle a permis en outre de déterminer quantitativement les résistivités associées aux sous-bandes du nickel et du cobalt. Ces valeurs sont en bon accord avec les autres renseignements expérimentaux sur la structure électronique des ferromagnétiques forts et de leurs alliages avec les éléments de transition.

CHAPITRE III

RESONANCE DU Co^{59} DANS LES ALLIAGES DE COBALT AVEC LES METAUX DE TRANSITION

Introduction .

La distribution locale des moments magnétiques autour d'une impureté peut être étudiée par des mesures de diffraction neutronique ou par des mesures de RMN sur les atomes de la matrice voisins de l'impureté (voir Int.I.1.2). Les mesures de diffusion de neutrons sur les alliages de cobalt avec les métaux de la première série de transition (Cable and Hicks - 1970) permettent de classer ces alliages en deux groupes :

- ceux pour lesquels la distribution des moments magnétiques est localisée sur la cellule de l'impureté (Co Fe) ;

- ceux qui présentent un e. l. v. $s_{\uparrow}\, d_{\uparrow}$ et pour lesquels l'extension spatiale de la perturbation magnétique autour de l'impureté est grande (Co Cr, Co V). Les alliages Co Mn occupent une position intermédiaire entre ces deux catégories d'alliages.

L'étude de la résonance du Co^{59} dans ces mêmes alliages fournit une mesure (au moins qualitative) de l'extension de la perturbation magnétique autour de l'impureté et doit permettre de retrouver la classification imposée par les mesures de diffraction neutronique. En effet, si la variation de la fréquence de résonance nucléaire introduite par l'impureté est plus importante que la largeur de la raie due aux noyaux de cobalt non perturbés, on observe un satellite du cobalt dont on peut étudier l'intensité Is en fonction de la concentration c d'impuretés. Un satellite dont la largeur est du même ordre que celle de la raie centrale est attribué aux i- èmes proches voisins d'une impureté isolée si son intensité vaut : $Is = cz_i\, Io$, où z_i est le nombre des i- èmes proches voisins d'une impureté et Io représente l'intensité de la raie due aux noyaux de la matrice non perturbés. On peut dire alors que la perturbation magnétique s'étend -au moins- jusqu'aux i- èmes voisins de l'impureté. Les expériences de diffraction neutronique sur les alliages de cobalt avec les métaux de la première série de transition autorisent donc les prévisions suivantes :

- pour les alliages du type Co Fe, on s'attend à n'observer aucun satellite, ou au mieux, un satellite englobé dans la raie centrale ; la perturbation ne devrait pas aller au-delà des noyaux de cobalt premiers voisins de l impureté ;

- pour les alliages du type Co Cr, Co V..., l'étude de satellites nettement résolus doit amener à conclure à une extension de la perturbation au-delà des premiers voisins.

On ne dispose pas à ce jour de mesures de diffusion de neutrons sur les alliages de cobalt avec les métaux des deuxième et troisième séries de transition. Mais l'analogie avec les mesures faites sur les alliages à base de nickel (Low - 1969) laisse prévoir, pour les impuretés des deuxième et troisième séries de transition dans le cobalt, la même distinction entre les alliages sans e. l. v. (Co Rh et Co Ir, perturbation localisée) et les alliages avec e. l. v. (Co Ru, Mo..., Co Os, Re..., perturbation étendue). Cependant, les mesures d'aimantation et de résistivité sur les alliages Co Rh et Co Ir montrent que ces alliages ne peuvent être assimilés aux Co Fe ($Z_{\uparrow}$ non nul et fortes résistivités résiduelles - cf Int. et Chap. II) et des calculs tenant compte de l'influence de la stabilité et de l'extension des orbitales d de l'impureté ont obtenu , pour des alliages isoélectroniques à base de métaux de transition, une variation notable de charge locale (Demangeat et Gautier - 1970). Cet effet de période doit être mis en évidence par l'observation de satellites nettement résolus.

En outre, les mesures de résisitivité résiduelle ont montré que les impuretés de transition dans le nickel ou le cobalt présentant des e. l. v. interagissent fortement entre elles, et les effets de paires observés sont d'autant plus importants que l'e. l. v. est plus proche du niveau de Fermi et que l'impureté est plus lourde. Les mesures de RMN sur le Co^{59} dans ces alliages doivent permettre de confirmer ces résultats. En effet, s'il existe un satellite dont l'intensité Is vaut : $Is = c^2 z\, Io$, ce satellite doit être attribué aux noyaux de la matrice proches d'une paire d'impuretés ; z est le nombre des noyaux affectés par la paire d'impuretés.

Il est donc raisonnable de prévoir qu'apparaissent, dans les alliages avec e. l. v. , des satellites du cobalt dus à des effets de paires et dont l'importance sera d'autant plus grande que l'e. l. v. est proche du niveau de Fermi.

Des mesures de RMN avaient déjà été faites sur un certain nombre de ces alliages : alliages de cobalt avec les métaux de la première série de transition (La Force et al. - 1961, Koi et al. - 1961, Day - 1964, Kobayashi et al. - 1966, Riedi et al. - 1969), alliages Co Os (Kubo and Itoh - 1967), alliages Co W et Co Mo (Kubo and Itoh - 1970). Mais, pour certains alliages, on a étudié des concentrations en impureté trop élevées : nos mesures de résistivité résiduelle sur les alliages de cobalt ont mis en évidence des effets de paires qui peuvent être importants pour des concentrations de 2 % at. Pour d'autres alliages, l'identification des satellites a été faite à partir de l'étude d'un seul échantillon. De ce fait, l'interprétation proposée jusqu'ici pour certains satellites du cobalt nous a semblé discutable.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de l'influence des impuretés des trois séries de transition sur la résonance du Co^{59} dans le cobalt. Nous avons mesuré à 4 et 300° K, par la méthode des échos de spins, à champ extérieur nul, la résonance du Co^{59} dans des alliages dilués de cobalt avec les impuretés suivantes : Mn, Cr, V, Ti, Rh, Ru, Mo, Ir, Os, Re et W. Pour chaque type d'alliage , nous avons étudié la dépendance de l'intensité des satellites par rapport à la concentration en impureté.

Un certain nombre de difficultés se présentent pour une telle étude : l'existence des deux phases dans le cobalt, la détermination de la concentration en impureté dans chaque phase, les éventuelles interactions quadrupolaires électriques. Nous les exposons avant de présenter nos résultats expérimentaux. Puis nous dicuterons l'interprétation des résultats.

I. Problèmes posés par l'étude des satellites du cobalt.

Toute étude par RMN du cobalt ou de ses satellites se

(heurte

au fait de la coexistence des deux phases du cobalt dans les échantillons de poudres. Il en résulte une certaine difficulté pour la détermination de la concentration d'impureté dans chaque phase. D'autre part, on peut se poser la question de l'existence éventuelle de satellites dus à des interactions quadrupolaires électriques. Nous examinons successivement ces trois problèmes.

I.1. Les deux phases du cobalt.

Il existe deux variétés critallines du cobalt : la forme hexagonale (hcp) et la forme cubique à faces centrées (fcc). La température de transformation se situe aux alentours de 430° C. Les méthodes de fusion utilisées pour la fabrication de nos échantillons et le traitement thermique choisi sont tels que tous les échantillons étudiés présentent un mélange des deux phases aux températures où nous avons fait nos mesures, comme l'attestent les analyses faites aux rayons X.

Nous exposons d'abord les problèmes métallurgiques posés par l'existence des deux phases du cobalt et nous indiquons le traitement thermique que nous avons choisi pour nos échantillons. Puis, nous résumons les études faites sur la résonance du cobalt en phase cubique et en phase hexagonale. Enfin, nous expliquons comment nous avons procédé pour déterminer l'intensité relative des satellites.

I.1.1. Problèmes métallurgiques . Préparation des échantillons.

La métallurgie du cobalt pose des problèmes complexes et qui n'ont pas reçu jusqu'ici des explications très satisfaisantes (voir Pascal - 1963). Notons, en ce qui nous concerne :

- l'influence de la grosseur des grains (Owen and Madoc-Jones 1954) : si les grains sont gros, la structure stable est la phase hexagonale, ce qui est le cas des tiges utilisées pour nos mesures de résistivité ; c'est le cas aussi des ellipsoïdes utilisés pour les mesures d'aimantation. Si les grains sont très fins, la structure stable serait plutôt la phase cubique. En fait, les poudres utilisées en RMN présentent

des grains de diverses grosseurs ; on obtient donc toujours un mélange des deux phases.

- l'influence du rayon atomique des impuretés (Schuman - 1969, Sims - 1969). Les éléments dont le rayon atomique est plus petit que celui du cobalt favorisent la formation de la phase cubique ; ceux dont le rayon atomique est plus grand favorisent la cristallisation en phase hexagonale.

Pour obtenir le maximum dans l'une des deux phases, il faudrait un traitement thermique adapté à chaque échantillon et tenant compte de la taille des grains, du type d'impureté et de la concentration en impureté. Nous avons fait des tests sur un certain nombre de poudres de Co Rh et de Co V pour déterminer les meilleures conditions de recuit : température de recuit, durée, mode de refroidissement. Les analyses aux rayons X montrent que, pour les concentrations étudiées le mode de refroidissement (lent ou trempe) et le temps de recuit (20 minutes à 4 h) influent peu sur la qualité de la cristallisation et les pourcentages dans chaque phase. Par contre, la température du recuit est déterminante. Pour obtenir une bonne cristallisation, il faut recuire les poudres à des températures allant de 600 à 800° C, quelle que soit la concentration en impureté, comme le montrent les dosages réalisés à partir de spectres de rayons X sur une série d'alliages de Co V (tableau 1).

TABLEAU 1.

Pourcentage en phase f.c.c. dans des échantillons de Co pur et de Co V (rayons X) :

	% f.c.c.
Co éponge (commercial)	$\leq$ 10 %
Co 4N8 (livré)	21 $\pm$ 2 %
Co V 0,25 %	26 $\pm$ 3 %
Co V 0,50 %	47 $\pm$ 5 %
Co V 0,75 %	52 $\pm$ 5 %
Co V 2 %	68 $\pm$ 7 %

Nous avons adopté pour tous les alliages le même type de recuit : 4 h à 600° C sous vide secondaire, avec refroidissement lent.

I.1.2. Les deux phases du cobalt en RMN.

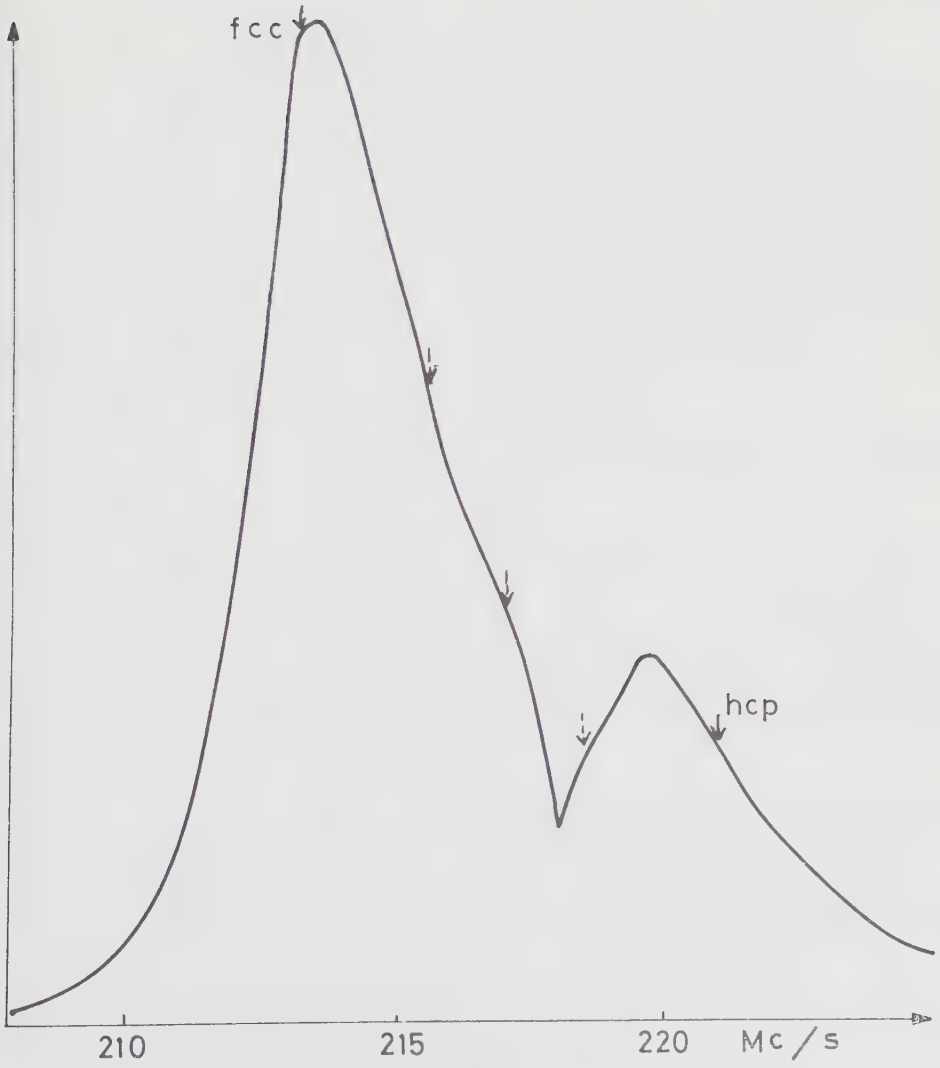
A nombre égal de noyaux, le cobalt en phase cubique donne une raie beaucoup plus intense et plus étroite que la raie de la phase hexagonale. L'élargissement de la raie due à la phase hcp pourrait être attribué à une anisotropie du champ hyperfin. Il est aussi causé, sans doute, par les défauts de cristallisation dans la phase hcp.

La raie de résonance du Co^{59} a été observée d'abord dans la phase fcc (ν (300° K) = 213 Mc/s, et ν(4,2° K) = 217 Mc/s) (Portis and Gossard - 1960). Les premiers essais faits par ces auteurs pour trouver la raie correspondant à la phase hcp ont été infructueux, bien que les échantillons étudiés étaient cristallisés presque uniquement en phase hcp. La résonance du cobalt hexagonal a été découverte un peu plus tard (ν (300° K) = 221 Mc/s ; ν(4,2° K) = 228 Mc/s) (Koi et al. - 1960).

Sur des poudres non recuites (Co éponge , Fluka), nous avons observé effectivement à 300° K un signal important à 213 Mc/s et un signal nettement plus faible à 219 Mc/s (voir fig. III.1),alors que les analyses aux rayons X indiquent une présence très faible de la phase fcc (moins de 10 %). Sur des poudres recuites à 600° C (20 % de phase fcc), la phase hcp ne se traduit plus que par une asymétrie de la raie due à la phase cubique.

Par ailleurs, la disparition progressive de la phase hcp avec l'introduction de certaines impuretés favorisant la cristallisation en phase fcc peut être observée en RMN (La Force et al. - 1961 pour le Co Fe ; Cadeville et al. - 1972 pour le Co C). Mais le dosage respectif des deux phases est impossible à partir des seules mesures de résonance : la cris-

Fig.III 1. Spectre du Co^{59} à 300°K dans du cobalt éponge commercial non recuit (Co fcc ≤ 10%). Les flèches en pointillé correspondent aux satellites attribués aux défauts d'empilement (La Force et al. 1961). Les flèches en trait plein désignent les raies fcc (Portis et Gossard 1960) et hcp (Koi et al. 1960).



tallisation des poudres en phase hexagonale est toujours imparfaite, comme il apparaît sur les spectres de rayons X (Bogachev et al. - 1968) ; les défauts d'empilement donnent naissance à des raies satellites situées entre les raies fcc et hcp (voir fig. III.1. et La Force et al. - 1961).

Tout récemment, l'étude de la résonance du cobalt hexagonal a été reprise sur des plaques minces taillées dans des monocristaux de cobalt hcp (Kawakami et al. - 1972). La phase hcp donnerait une raie complexe à deux pics (220 et 228 Mc/s à 4,2° K ; 214 et 221 Mc/s à 300° K) ; la raie basse fréquence serait due aux noyaux situés en bordure des parois de Bloch, et l'autre raie, aux noyaux situés au centre des parois. Le temps de relaxation mesuré sur la première raie est treize fois plus grand que celui mesuré sur la seconde raie (Bailey et al. - 1973). Mais cette identification faite à partir de mesures à champ nul demeure hasardeuse.

I.1.3. Détermination de l'intensité relative d'un satellite.

Nous supposons que la raie à 213 Mc/s (à 300 ° K) est due uniquement à la phase cubique, la phase hexagonale n'intervenant sur nos spectres à la température ambiante que par un élargissement du côté des hautes fréquences. Les satellites ne sont donc dus qu'à la phase cubique et leur intensité intégrée (Is) sera comparée à l'intensité intégrée de la raie du cobalt pur en phase cubique (Io).

Pour déterminer expérimentalement l'intensité intégrée de la raie du cobalt pur en phase cubique (Io), on reconstitue une raie symétrique par rapport à la fréquence ν_o du cobalt pur (fcc) pour éliminer le signal dû à la phase hexagonale et on mesure l'aire ainsi obtenue. Pour déterminer l'intensité intégrée du satellite (Is) on soustrait, pour les satellites proches de la raie centrale, l'aire de la "queue" de la raie centrale englobée dans l'aire du satellite. L'erreur expérimentale sur la détermination de Is/Io peut atteindre 20 %.

I.2. La détermination des concentrations.

Nous voulons étudier la variation de l'intensité des satellites en fonction de la concentration en impureté. A ce propos, deux problèmes se posent : celui de l'existence éventuelle d'amas, celui de la répartition des impuretés dans chacune des deux phases.

I.2.1. Le problème des amas.

Il est raisonnable de penser que les amas ne peuvent intervenir que là où les écarts à la linéarité du rapport $\frac{Is}{Io}$ en fonction de la concentration c deviennent importants, c'est-à-dire, en général pour $c > 1\%$ at. Les mêmes écarts à la linéarité ont été observés sur des échantillons massifs pour la résistivité résiduelle et l'aimantation moyenne. Il y a donc lieu d'admettre que pour les faibles concentrations ($c < 1$ % at) les amas ne jouent pas de rôle plus important dans les poudres que dans l'état massif.

I.2.2. La répartition des impuretés dans chaque phase.

Une étude de la variation des paramètres du réseau en fonction de la concentration en impureté pour chacune des deux phases permettrait d'évaluer la répartition de l'impureté entre la phase cubique et la phase hexagonale. Cette étude n'ayant pu être faite jusqu'ici, nous avons supposé que l'impureté est répartie entre les deux phases selon les pourcentages relatifs de la phase cubique et de la phase hexagonale. La concentration dans la phase cubique est donc égale à la concentration analysée pour les alliages avec les métaux de la première série de transition, -et à la concentration nominale pour les autres alliages. L'erreur systématique introduite éventuellement par cette hypothèse n'empêcherait en rien de distinguer une dépendance en c^2 d'une dépendance en c.

En effet, prenons le cas des alliages de Co V pour lesquels des mesures de rayons X ont permis de doser les pourcentages respectifs des deux phases (voir plus haut). Si l'impureté se trouve uniquement dans la phase fcc et si l'intensité du satellite dépend linéairement de la concentration, on aura :

$$\frac{Is(0,75\ \%\ V)}{Is(0,25\ \%\ V)} = 2, \text{ et } \frac{Is(2\ \%\ V)}{Is(0,25\%V)} = 2,6,$$

alors que ces mêmes rapports vaudraient respectivement 9 et 64 si l'intensité du satellite dépendait du carré de la concentration. Par ailleurs, l'observation, dans ces alliages, de satellites dont l'intensité relative est proportionnelle à 12c ou 6c exclut l'hypothèse de la présence de l'impureté dans la seule phase hcp et témoigne en faveur de la répartition aléatoire de l'impureté dans l'alliage.

I.3. Les effets quadrupolaires électriques.

Le noyau de Co^{59} a un spin 7/2 et un moment quadrupolaire de 0,5 barn. Dans la symétrie cubique, les champs quadrupolaires sont nuls ($V_{zz} = V_{xx} = V_{yy} = 0$), si l'on néglige l'effet du couplage spin-orbite dans un ferromagnétique. Dans le cobalt hexagonal, on a observé 7 raies correspondant aux différentes transitions $|m\rangle \leftrightarrow |m-1\rangle$; l'écart entre deux raies successives est de 172 kH_z (Kawakami et al. - 1972) et ne peut donc être décelé par la méthode des échos de spin. De toute façon, l'intensité de la raie hcp est négligeable par rapport à celle de la raie fcc.

Il demeure que l'impureté dans le réseau cubique peut introduire une asymétrie et donner naissance à un gradient de champ électrique. Mais rien n autorise à attribuer les satellites observés à des effets quadrupolaires électriques : ni l'écart des satellites par rapport à la raie centrale, ni l'ordre de grandeur de leur intensité, ni la dépendance de intensité relative en fonction de la concentration. Les effets quadrupolaires électriques seront donc négligés dans notre étude. (Sur la dépendance, en fonction de la concentration, de Is/Io pour les satellites dus à des effets quadrupolaires dans les alliages à base de métaux normaux, voir Gautier - 1973, p. 173)

II. Les résultats expérimentaux.

Nous présentons d'abord quelques remarques générales sur nos résultats expérimentaux. Puis nous analysons les spectres observés sur le cobalt dans les deux groupes d'alliages étudiés : alliages isoélectroniques (Co Rh et Co Ir), alliages présentant des e. l. v.

II.1. Observations générales.

a) Pour tous les alliages, aux faibles concentrations étudiées la raie centrale du cobalt en phase cubique (ν_o(4° K) = 217,4 Ms/s et ν_o (300° K) = 213 Mc/s) n'est pas déplacée, dans la limite des erreurs sur la détermination du centre de la raie ($\pm$ 0,25 Mc/s).

b) Pour chaque type d'alliage, la position des satellites ν_s ne varie pas en fonction de la concentration en impureté.

c) La variation du rapport $\frac{\Delta\nu}{\nu_o}$ entre 4 et 300° K est inférieure à la marge d'erreur de nos mesures ($\Delta\nu = \nu_o - \nu_s$ étant l'écart entre la raie centrale fcc et la raie satellite à une température donnée). Toutes les mesures ont été faites à 4 et à 300° K. Nous n'analyserons par la suite que les spectres obtenus à 300° K. Les spectres à 4° K doivent être corrigés pour tenir compte de la réponse en fonction de la fréquence des lignes de transmission. Ces corrections faites, on obtient la même dépendance à 4° et 300° K de Is/Io en fonction de la concentration. Le rapport signal/bruit (10^3 sur la raie centrale à 300° K) est suffisant pour une bonne résolution des satellites à la température ambiante.

d) La résolution de satellites éventuels du côté des hautes fréquences est difficile en raison du signal faible mais large dû à la phase hexagonale et aux défauts d'empilement. En fait, dans tous les alliages étudiés, à l'exception des Co Rh, les satellites observés sont situés du côté des basses fréquences.

II.2. Les alliages isoélectroniques : Co Rh et Co Ir.

(fig. III 2 3-4)

On observe du côté des basses fréquences un seul satellite dont l'intensité intégrée relative Is/Io est proportionnelle à 12 c (fig. III.4). Ce satellite est donc attribué sans ambiguïté aux premiers voisins (12 pour la phase fcc) d'une impureté isolée. L'écart $\Delta\nu$ est relativement important. On obtient à 300° K :

Co Rh : $\Delta\nu$ = 7,25 Mc/s

Co Ir : $\Delta\nu$ = 16 Mc/s

Pour les alliages Co Rh, il apparaît aussi un satellite du côté des hautes fréquences($\Delta\nu$=-5,5 Mc/s à 300°K).Mais il est impossible d'évaluer Is/Io pour ce satellite, en raison du mélange avec le signal dû à la phase hexagonale.

Pour les alliages Co Ir (fig. III.3), le satellite est large même aux faibles concentrations (Δs(h/2) = 6 à 7 Mc/s alors que l'on a pour la raie centrale Δo(h/2 = 2 à 3 Mc/s). Ce satellite semble être dédoublé, avec un sommet secondaire à$\Delta\nu$= 19 Mc/s (à 300° K).

La distribution des champs hyperfins dans les Co Rh et les Co Ir est donc très différente de celle observée pour les alliages Co Fe, où les mesures de RMN par échos de spins ne mettent en évidence qu'un élargissement de la raie centrale. Des mesures de T_2 sur la raie centrale du Co Fe permettent de déceler l'existence d'un satellite proche ($\Delta\nu$ = 2,5 à 3 Mc/s) et qui correspond sans doute à celui observé par une méthode stationnaire (La Force et al. - 1961), (voir valeurs de T_2 tableau 3) ; mais il n'est pas possible d'étudier l'intensité de ce satellite en fonction de la concentration en fer et donc de l'identifier avec certitude.

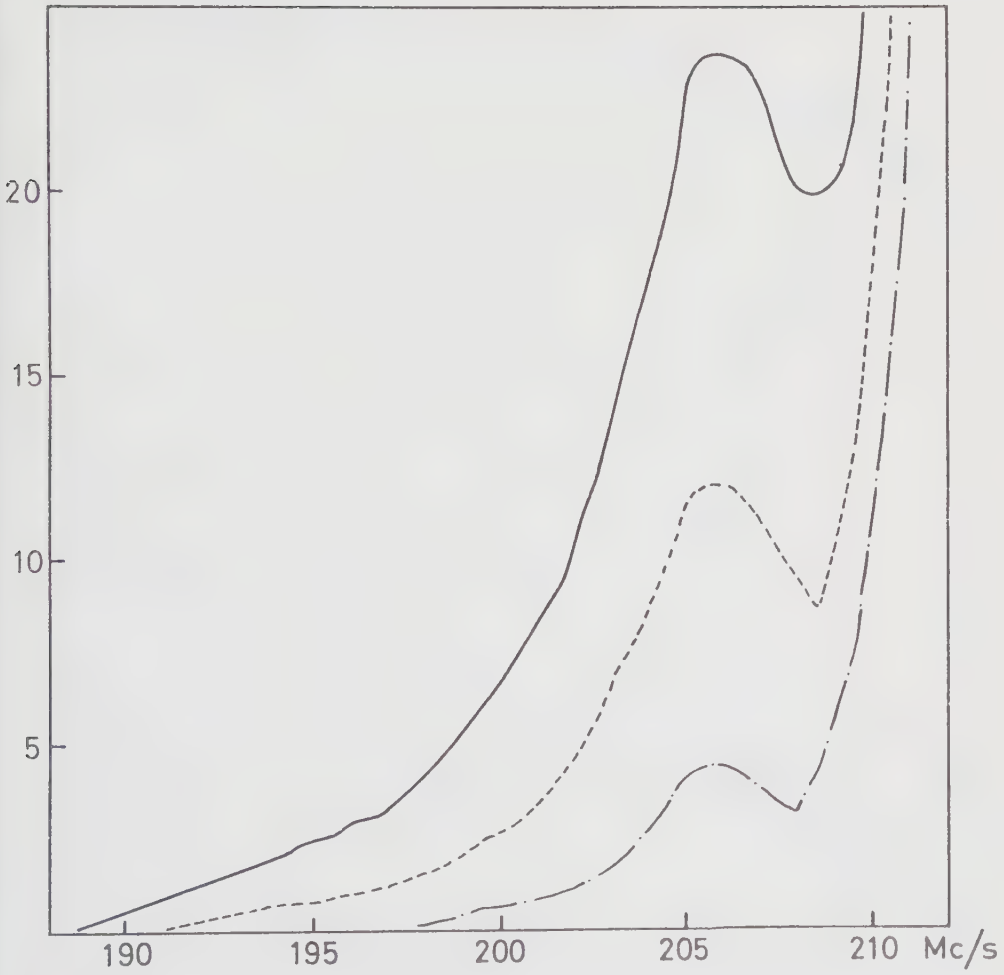
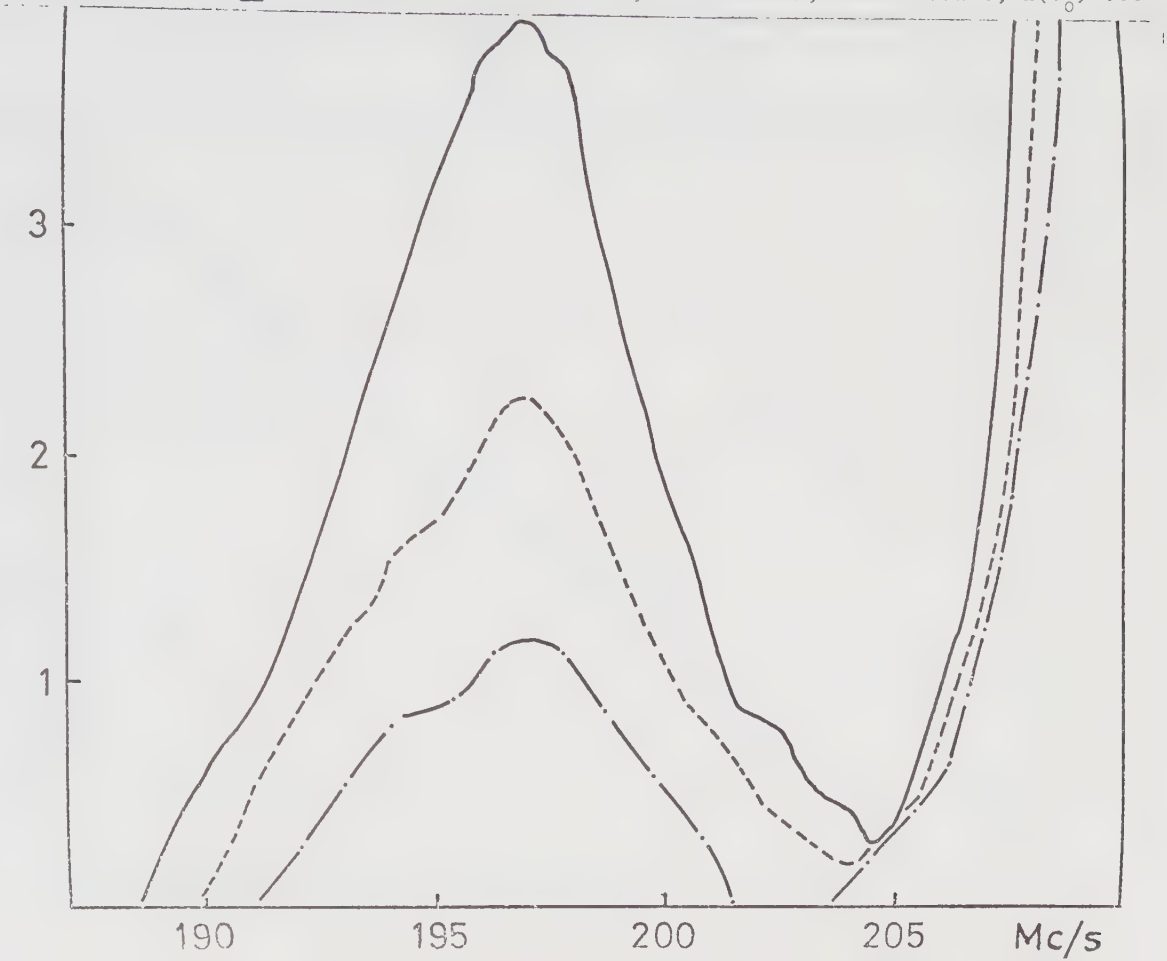


Fig. III 2 : Co Rh (300°K) .—.—. : c=1%at; ------ : c=2%at; ——— : c=3%at. Les unités portées en ordonnées sont arbitraires. Hauteur de la raie en phase cubique (ν_o = 213.1 Mc/s) : $h(\nu_o)$ = 100.

Fig. III 3 : Co Ir (300°K) —·—·—, c=0.25%; ----c=0.50%; ——c=0.75%at; $h(\nu_o)=100$



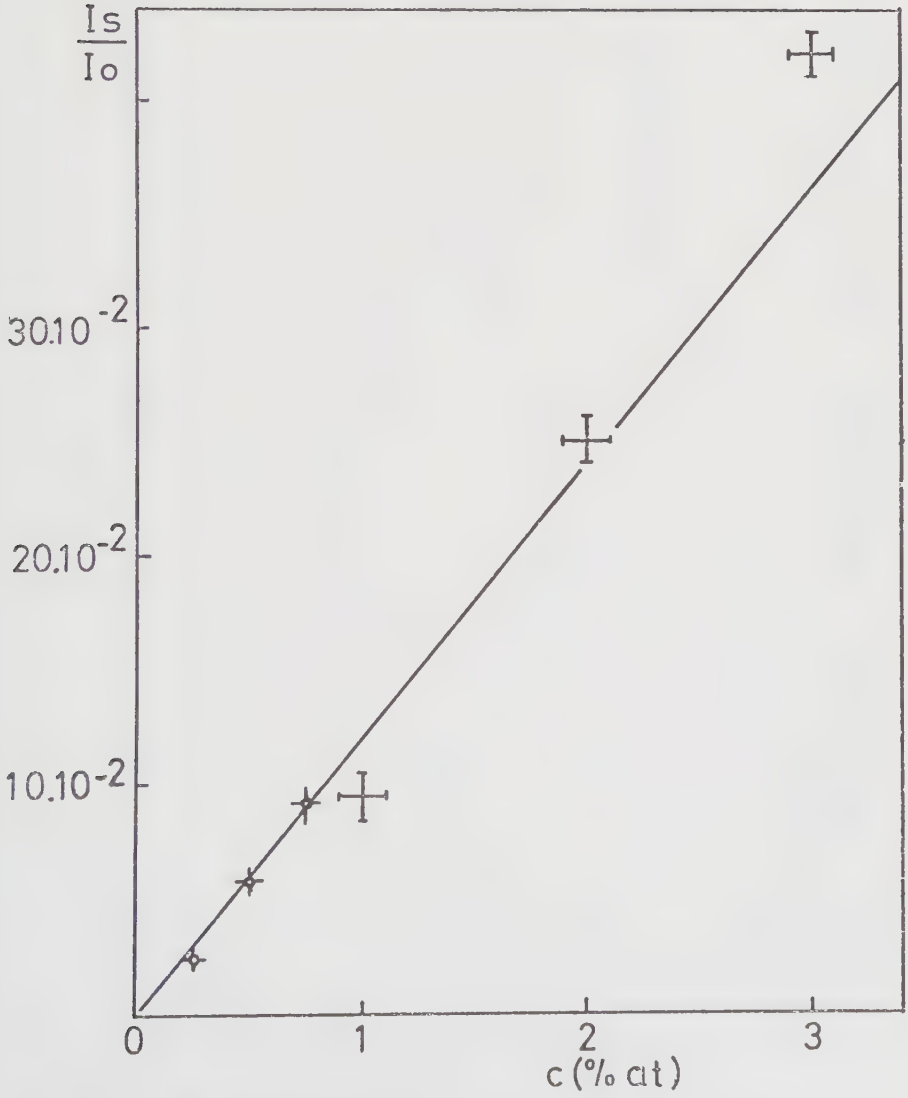


Fig. III 4 : $\frac{Is}{Io}$ en fonction de c (300°K) : ✝ Co Rh; ✣ Co Ir.

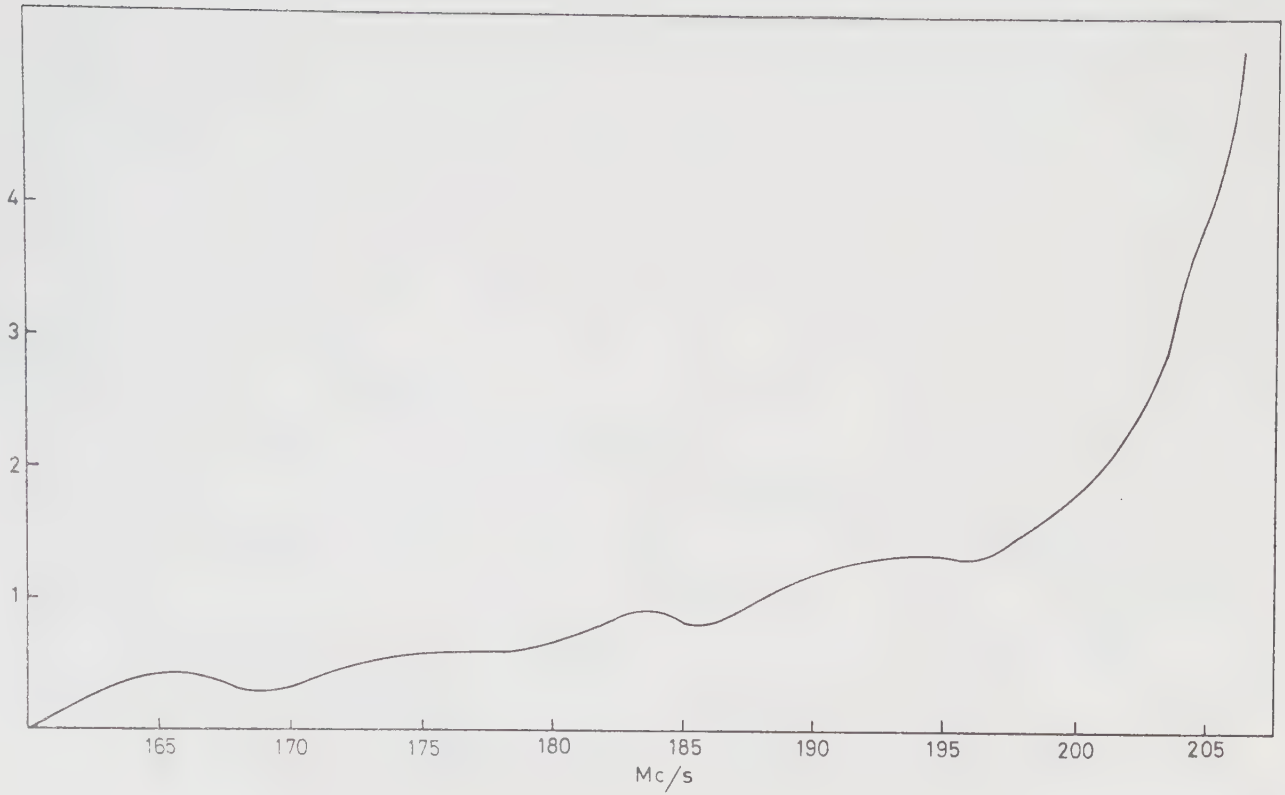


Fig. III 5 : Co Mn 3.2%at (300°K) - $h(\nu_o) = 240$

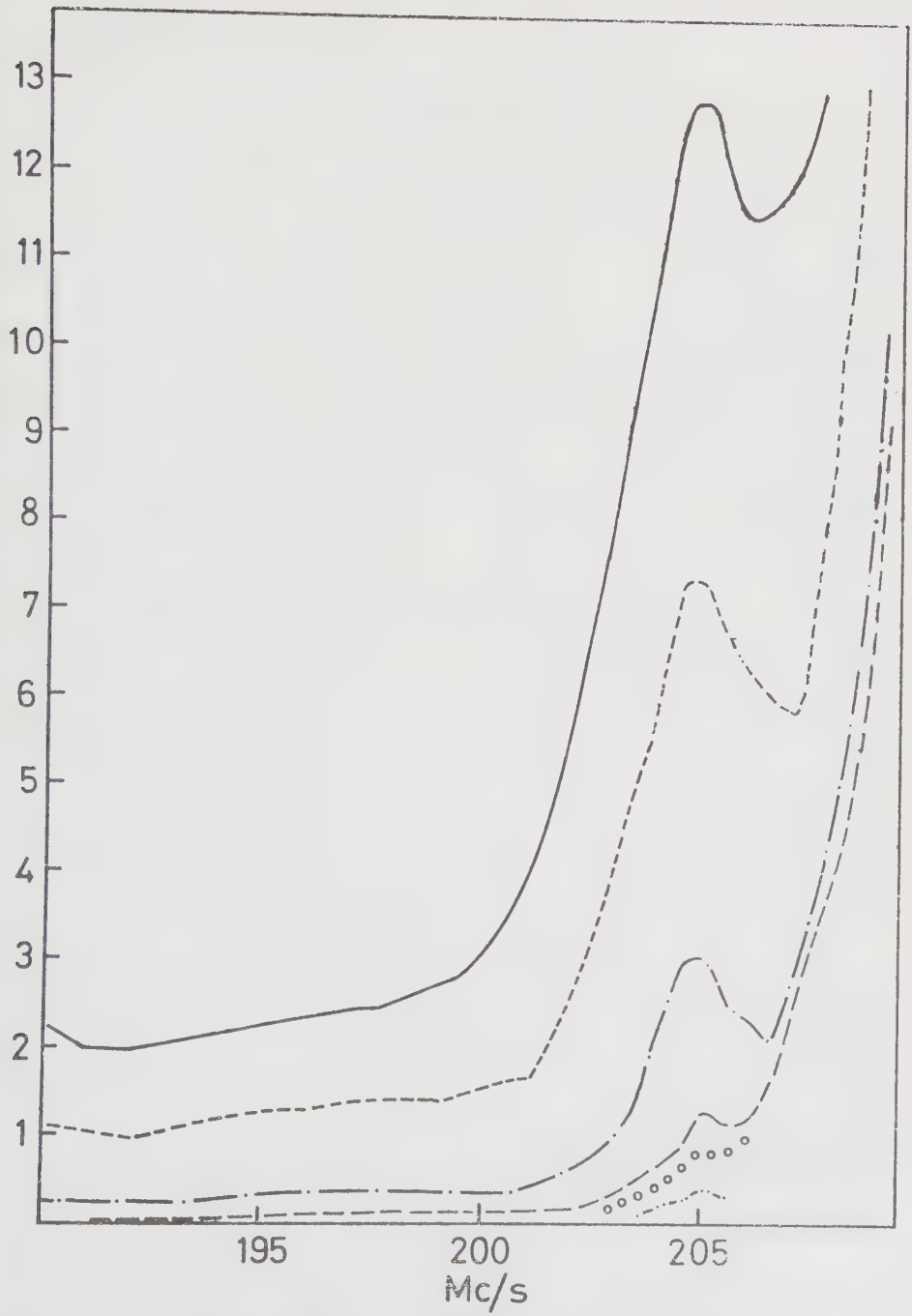
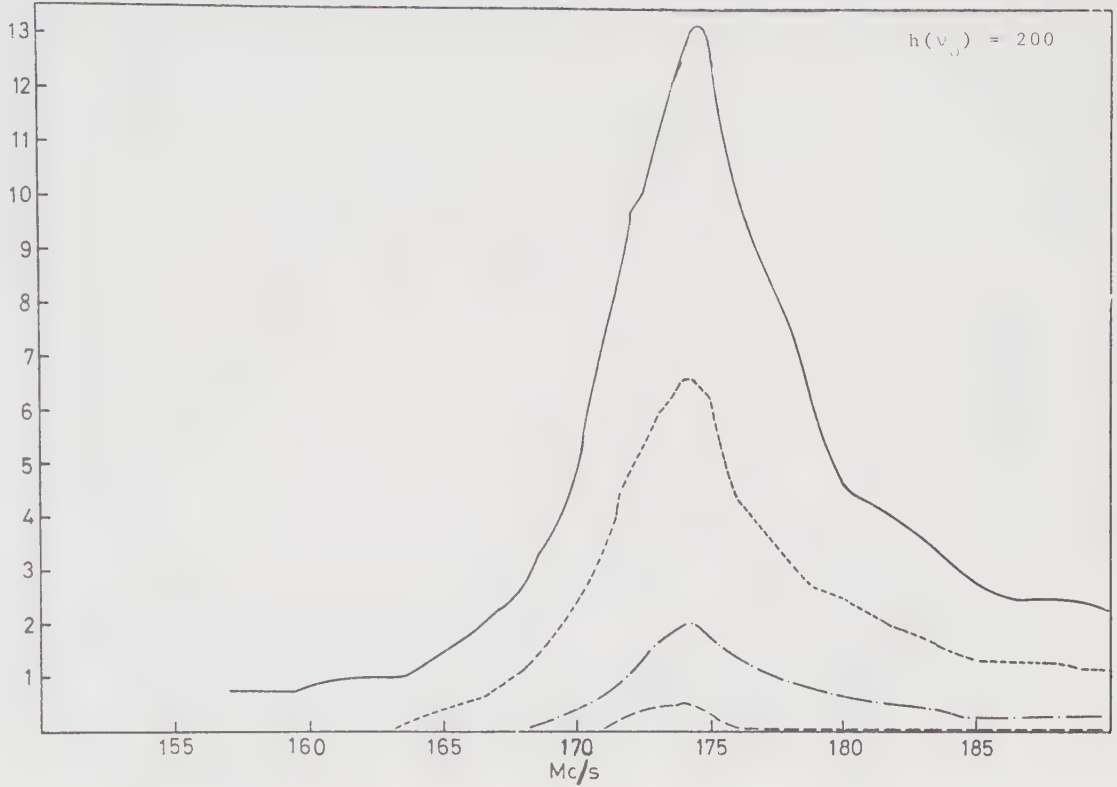


Fig. III 6a: Co Ti (300°K). .—.—.—. c=0.12%; ooo c=0.25%; - - - c=0.50%; .—.—.—. c=1.09%; ---- c=1.91%; —— c=3.56%at - $h(\nu_0)=200$

Fig.III 6b : Co Ti (300°K) — — — c=0.50%; .—.—. c=1.09%; ---- c=1.91%; —— c=3.56%at;



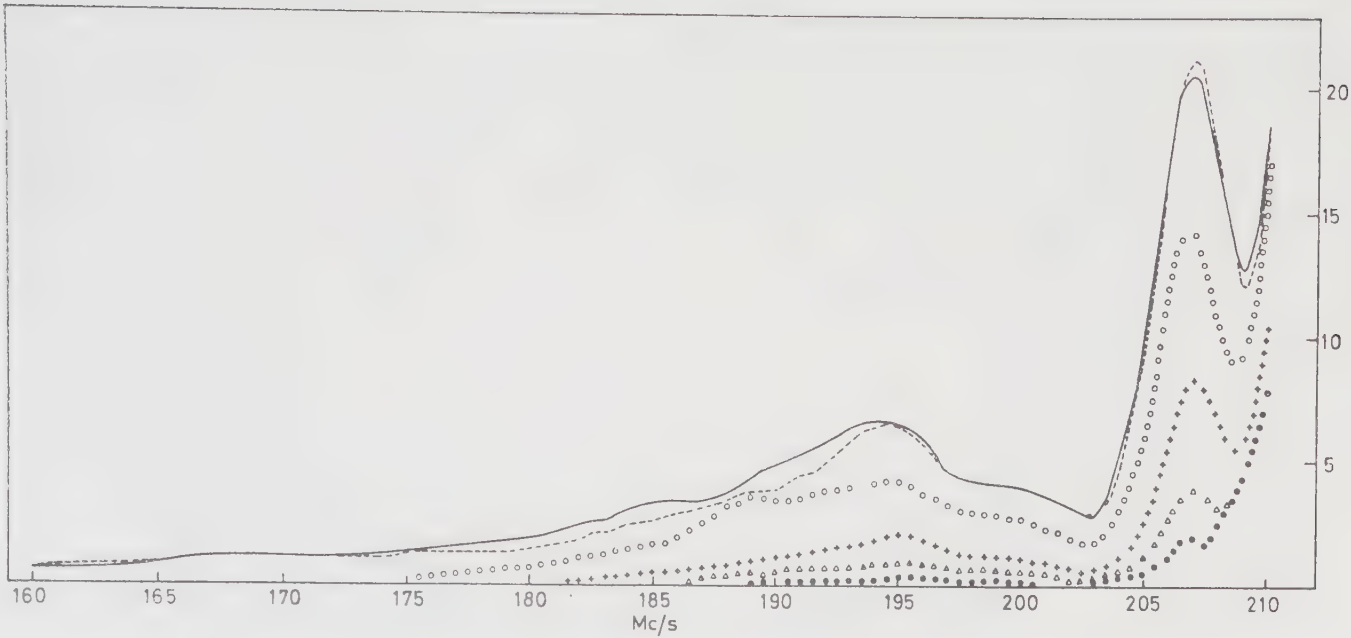


Fig.III 7 : Co Ru (300°K) ● c=0.10%; ▲ c=0.25%; + c=0.50%; o c=1%; —— c=2%; --- c=4%at $h(\nu_o) = 100$

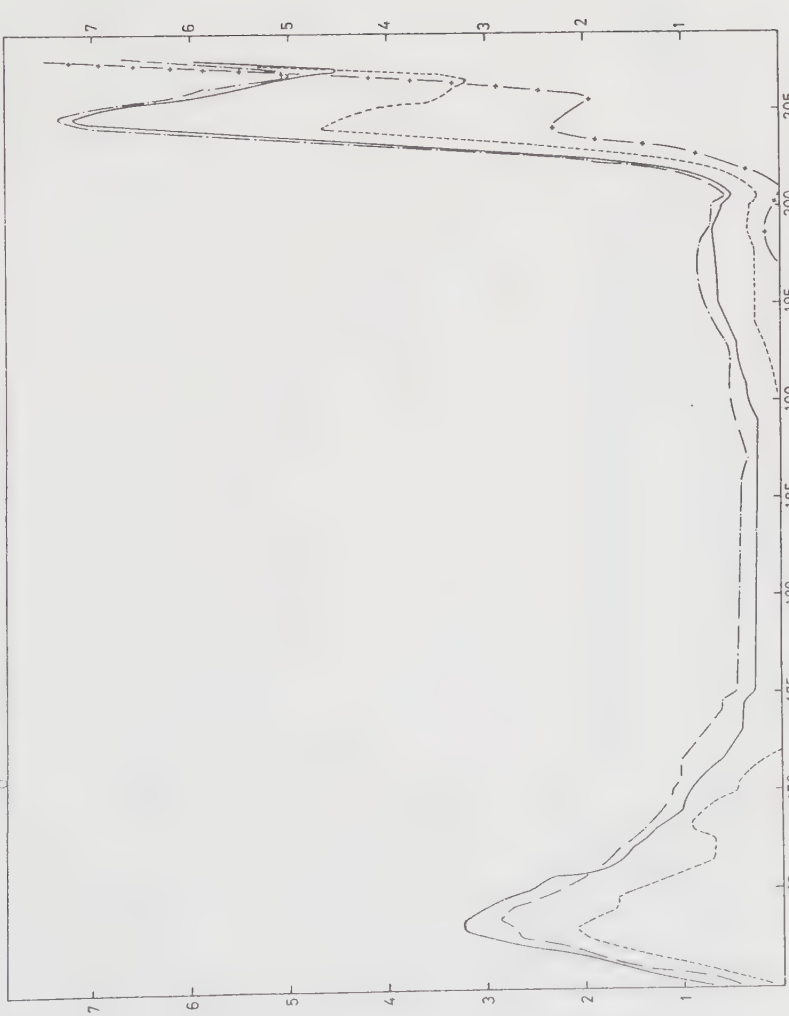


Fig.III 8 : Co Mo (300°K) + c=0.13%; --- c=0.31%; —— c=0.73%; ·—·—· c=1%at

$\frac{h}{h(\nu_0)} = 400$

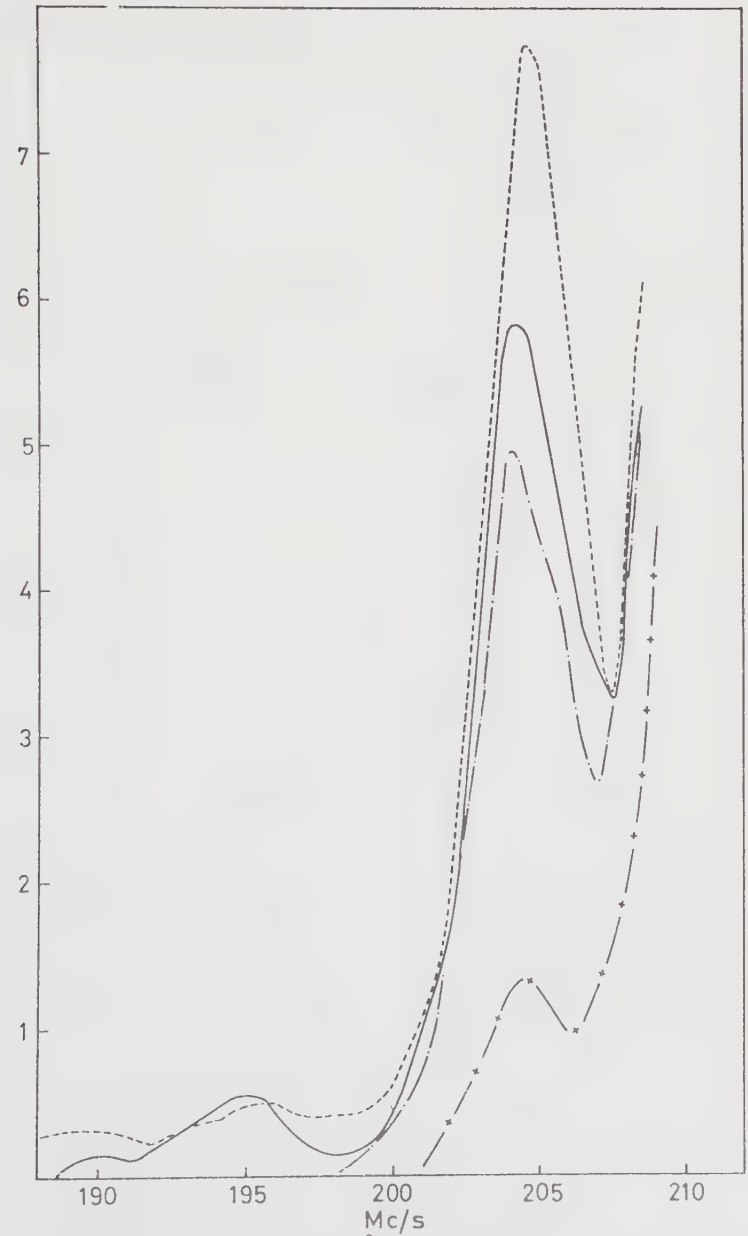


Fig.III 9a : Co Os (300°K) + c=0.10%; .—.—. c=0.50%
—— c=0.75%; --- c=1%at - h(ν) = 100

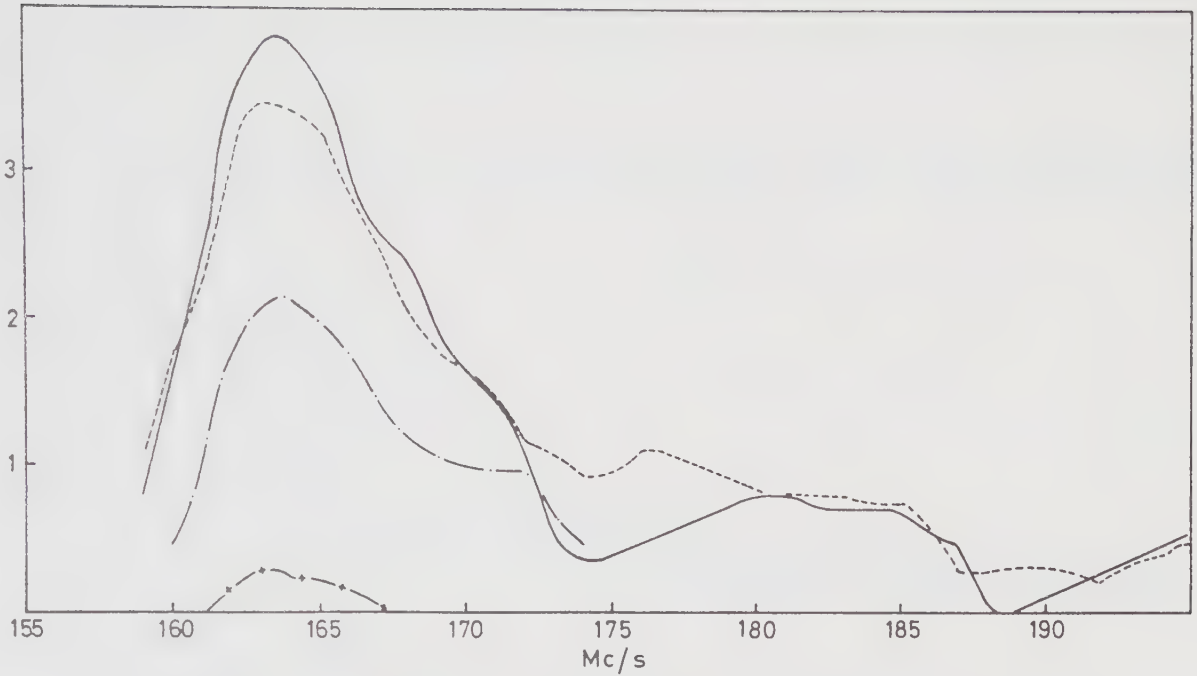


Fig.III 9b : Co Os (300°K) + c=0.10%; ·—·—· c=0.50%; —— c=0.75%; --- c=1%at
$\overline{h(\nu_o)}$ = 100

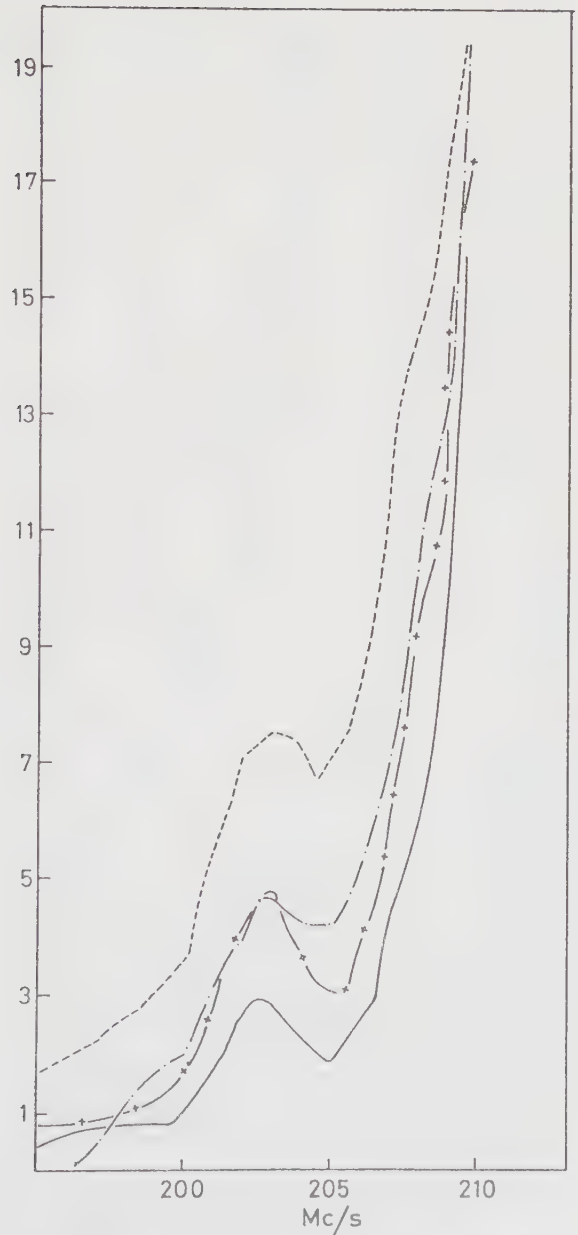


Fig.III 10a : Co Re (300°K) —— c=0.12%
+ c=0.25%; .—.—. c=1%;
--- c=2%at - $h(\nu_o)$ = 200

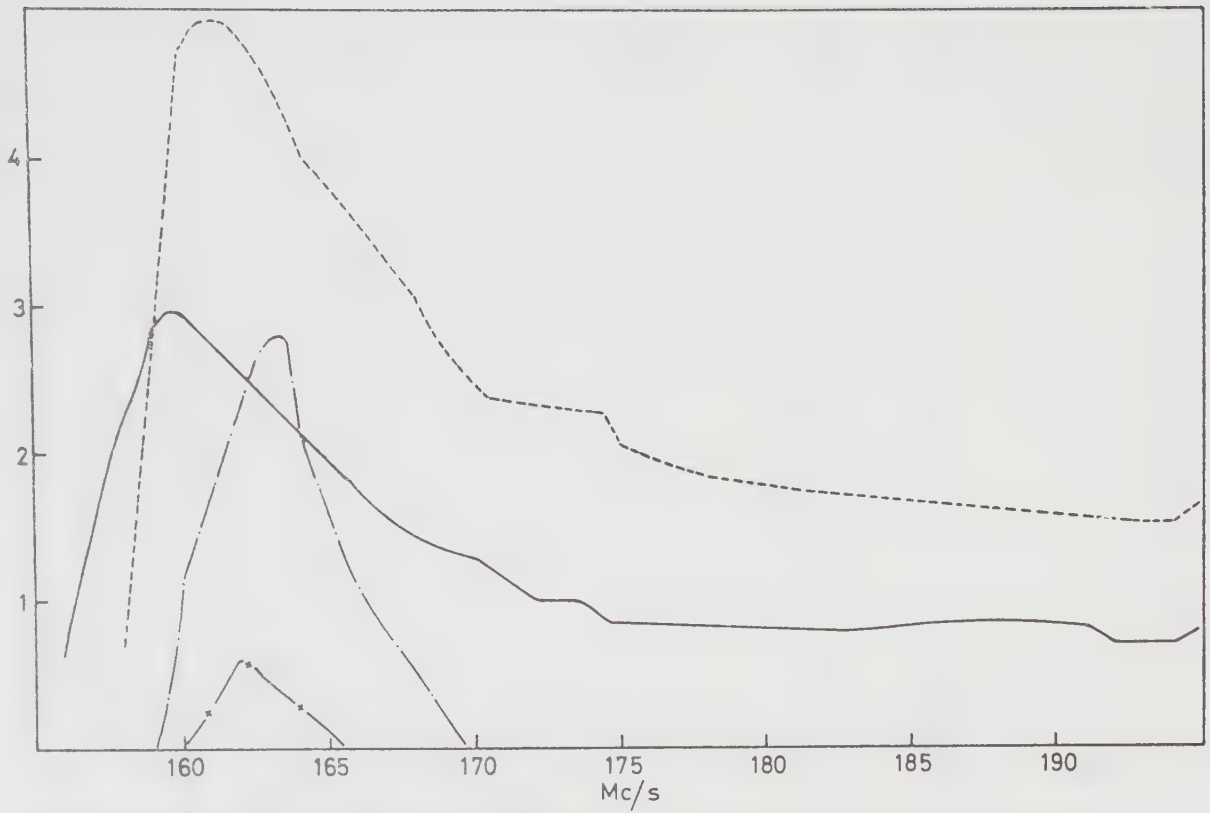


Fig.III 10b : Co Re (300°K) + c=0.12%; -·-·- c=0.25%; —— c= 1%; --- c=2%at

$h(\nu_{-}) = 200$

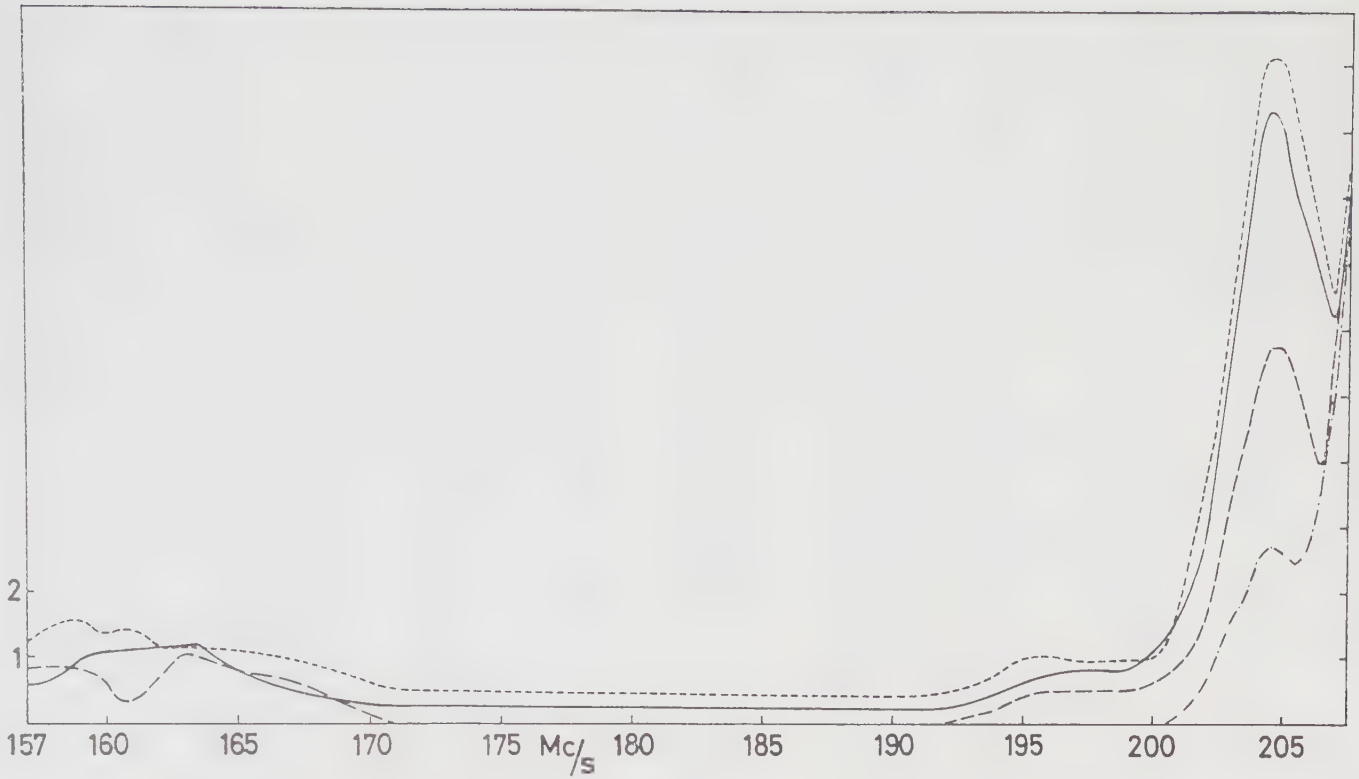


Fig.III 11 : Co W (300°K) —·— c=0.12%; — — c=0.25%; —— c=0.50%; --- c=1%at

$h(\nu) = 400$

II.3. Les alliages présentant des états liés virtuels. (Fig. III.5 à 11)

Les spectres obtenus pour les alliages de cobalt avec les impuretés de Cr, V, Ti, Ru, Mo, Os, et W ont le même profil côté basses fréquences :

- un satellite proche de la raie centrale ($\Delta\nu$ = 5 à 10 Mc/s) et d'une largeur équivalente à celle de la raie centrale ($\Delta_h(h/2) \simeq 3$ Mc/s) ;

- le signal s'étend au moins jusqu'à 160 Mc/s, avec un ou plusieurs satellites très larges (Δ s(h/2) = 10 à 15 Mc/s);

- d'autre part, on observe un élargissement assez considérable de la raie centrale qui peut être expliqué par la présence de satellites que la méthode des échos de spin ne permet pas de résoudre.

On observe donc pour tous ces alliages une distribution assez semblable des champs hyperfins et qui diffère notablement de celle obtenue sur les Co Fe, les Co Rh et les Co Ir.

Nous analyserons d'abord les satellites assez bien résolus pour que leur intensité puisse être étudiée en fonction de la concentration : satellites proches et étroits, satellites larges et éloignés. Puis nous étudierons les satellites englobés dans la raie centrale. Enfin, nous examinerons le des alliages Co Mn, qui semblent occuper une position intermédiaire entre les alliages Co Fe et les alliages du type Co Cr, V...

II.3.1. Les satellites proches et étroits.

Nous étudions d'abord la dépendance en fonction de la concentration de ces satellites. Puis nous comparons la position respective de ces satellites dans les différents alliages.

a) Dépendance en fonction de la concentration.

Nous avons porté sur le tableau 2 les valeurs des intensités des satellites pour les alliages étudiés (Is_1 pour le satellite proche, Is_2 pour le satellite éloigné). Les intensités mesurées ont été corrigées par un facteur $\left(\frac{\omega_o}{\omega_h}\right)^3$ pour

TABLEAU 2.

Intensité relative des satellites du cobalt en fonction de la concentration en Ru, Os, Re, Ti, Cr, Mo, W.

	concentration (% at)	10^2 Is1/Io	10^2 Is2/Io
Co Ru	0,1	2,3	0,88
	0,25	4,7	3,85
	0,50	8,5	8,6
	1	16	22
	2	21,1	42
Co Os	0,1	1,8	0,5
	0,50	4,85	7,20
	0,75	6,3	13
Co Re	0,12	1,8	0,4
	0,25	3,7	2,40
	1	6,5	8,7
Co Ti	0,12	0,4	
	0,25	0,85	
	0,50	1,30	0,40
	1,1	3	2,80
	2,92	8,1	9
	3,56	16,5	18,5
Co Cr	0,50	5,7	3
	1	9	14
	2	22	54
Co Mo	0,12	0,5	0,04
	0,34	1,25	1,40
	0,735	2,40	3,2
	1	2,70	3,5
Co W	0,12	0,68	
	0,25	1,66	
	0,50	2,72	
	1	3	

tenir compte de la dépendance du signal par rapport à la fréquence (voir III, chap. I).

Le satellite proche et étroit est dû aux voisins d'une impureté isolée. En effet, dans la limite des faibles concentrations, l'intensité relative de ce satellite est proportionnelle à 12c pour les Co Cr, Co V, Co Ru, Co Os, Co Re (fig. III 12) et à 6c pour les Co Mo, Co W et sans doute les Co Ti (l'identification de ce satellite demeure problématique pour les Co Ti, même aux faibles concentrations étudiées) (fig. III 13). Il s'agit donc de satellites dus aux noyaux de cobalt premiers ou deuxièmes voisins d'une impureté isolée. Pour les alliages de fin de série (Co Ti, Co Mo et Co W), nous n'avons pas observé sur la gamme de fréquences explorée , de satellite dû aux premiers voisins : il n'est pas exclu, étant donné la nature oscillante de la variation de charge locale, qu'un satellite soit englobé dans la raie centrale ou qu'il apparaisse à des fréquences plus élevées que la raie centrale.

b) Valeurs comparées des $\Delta\nu$.

Pour les satellites dus aux premiers voisins d'une impureté isolée, les valeurs de $\Delta\nu$ (en Mc/s) observées à 300° K sont les suivantes :

Co Cr	Co V	Co Ru	Co Os	Co Re
4	5	6	9	10

et pour les satellites dus aux seconds voisins :

Co Ti	Co Mo	Co W
8	9	8,5

On remarque que $\Delta\nu$ croît avec $|Z|$ dans chaque série de transition, et que, pour une valeur de $|Z|$ donnée, $\Delta\nu$ est plus grand dans les deuxième et troisième séries que dans la première.

II.3.2. Satellites larges et très éloignés de la raie centrale.

Après avoir noté la dépendance de l'intensité de ces satellites par rapport au carré de la concentration, nous comparons l'importance des effets de paires dans les alliages étudiés.

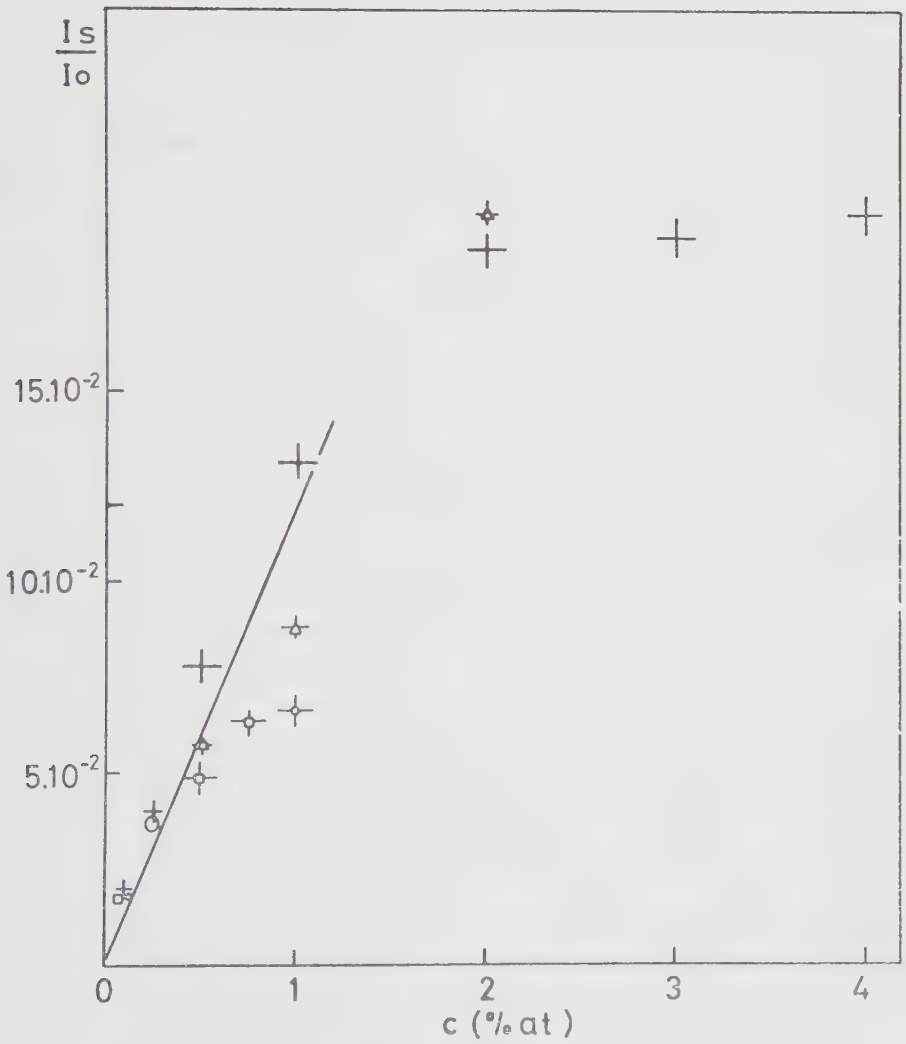
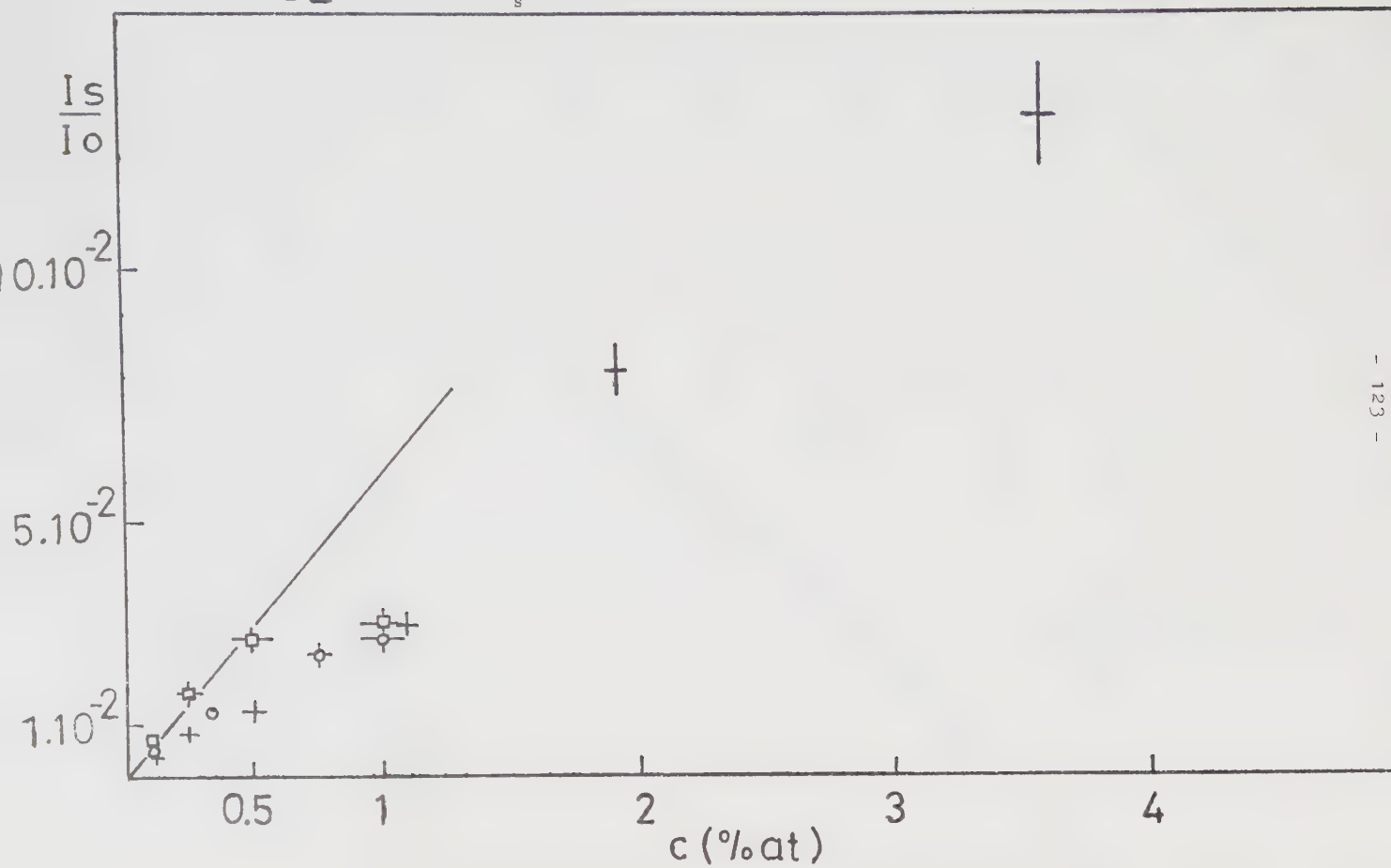


Fig.III 12 : Is/Io en fonction de c . + Co Ru (300°K) ($\Delta\nu_s$ = 6 Mc/s); Δ Co Cr (4°K) ($\Delta\nu_s$ = 4.2 Mc/s) O Co Re (300°K) ($\Delta\nu_s$ = 10 Mc/s); □ Co Os (300°K) ($\Delta\nu_s$ = 9 Mc/s)

Fig.III 13 : Is/Io en fonction de c + Co Ti (300°K) ($\Delta\nu_s$ = 8Mc/s); O Co Mo (300°K)($\Delta\nu_s$ = 9Mc/s) □ Co W (300°K) ($\Delta\nu_s$ = 8.5Mc/s)



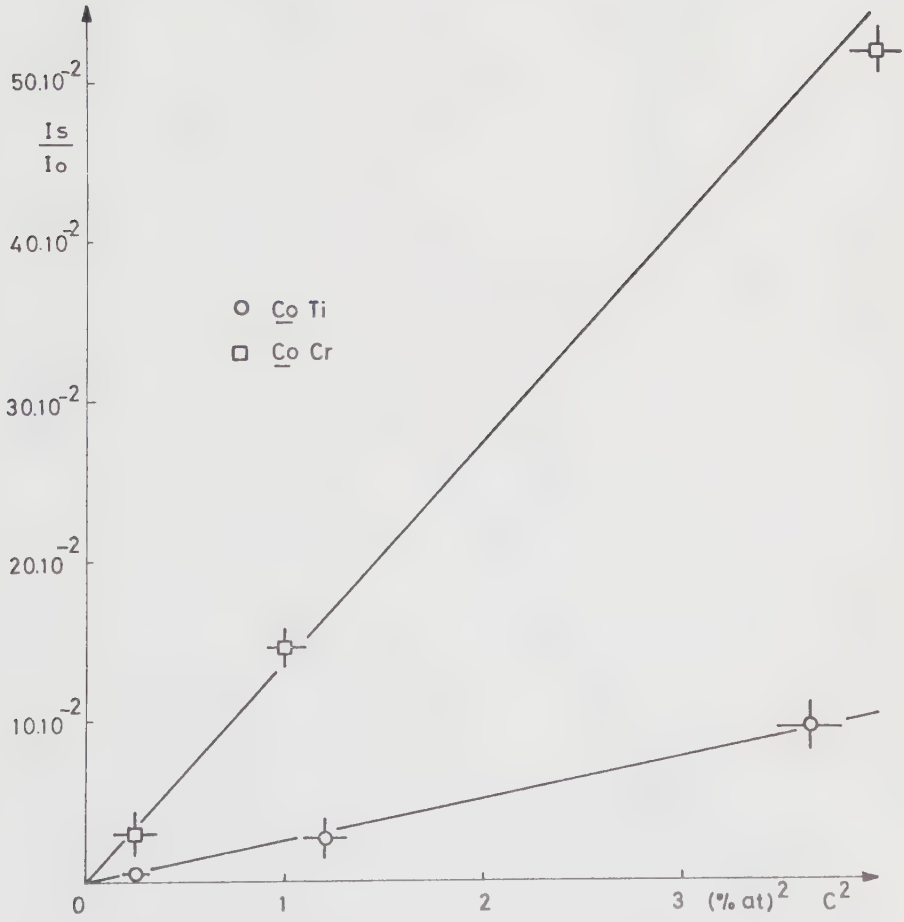
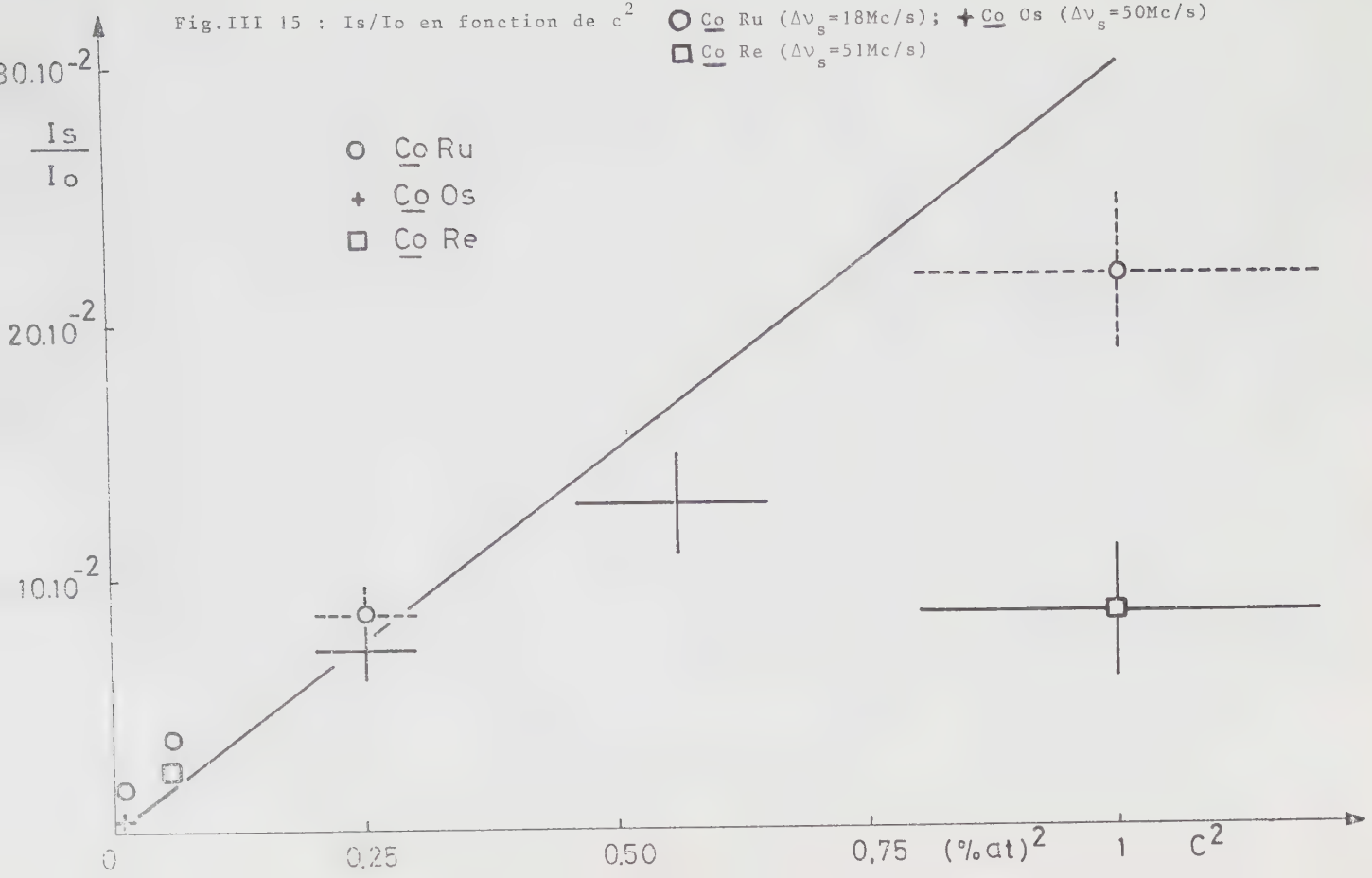


Fig.III 14 : Is/Io en fonction de c^2 ○ Co Ti ($\Delta\nu_s$=39Mc/s)
□ Co Cr ($\Delta\nu_s$=43Mc/s)

Fig.III 15 : Is/Io en fonction de c^2 ○ Co Ru ($\Delta\nu_s$=18Mc/s); + Co Os ($\Delta\nu_s$=50Mc/s) □ Co Re ($\Delta\nu_s$=51Mc/s)



a) Dépendance en fonction de la concentration.
(fig. III 14-15)

Les satellites très larges et très éloignés de la raie centrale sont dus à des noyaux de cobalt voisins d'une paire d'impuretés. En effet, pour les concentrations relativement faibles, leur intensité intégrée est proportionnelle à c^2. Le grand nombre de noyaux affectés par la paire peut rendre compte de la largeur du satellite et de sa structure, ainsi que de l'ordre de grandeur de Is/Io (voir III). Notons que les valeurs de l'intensité relative de ces satellites sont assez sensibles au traitement thermique subi par l'échantillon

b) Importance relative des effets de paires.

Si l'on compare les valeurs de $\frac{1}{c^2}$ Is/Io pour les satellites attribués aux effets de paires, on obtient :

	Co Cr	Co V	Co Ti	Co Ru	Co Mo	Co Os	CoRe
$\frac{10^2}{c^2}\frac{Is}{Io}$ en $(\%\ at)^{-2}$	14	7	2,5	27,5	13	32	32

On constate que l'effet de paires observé en RMN est maximum dans chaque série de transition au voisinage de la résonance (quand l'e.l.v. est à moitié rempli au niveau de Fermi) ; il décroît quand on s'en éloigne. D'autre part, l'effet est plus grand pour les impuretés des deuxième et troisième séries de transition que pour celles de la première. Ces observations rejoignent qualitativement celles que nous avions faites en analysant les effets de paires dans les mesures de résistivité résiduelle (voir chap. II).

Des satellites dus à des effets de paires avaient déjà été observés dans le Co Ni (Riedi and Scurlock - 1967) et dans les Co Pd (Kubo and Itoh - 1967) ; mais ces effets sont moins importants que pour les alliages avec e.l.v. (pour Co Ni, $\frac{1}{c^2}$ Is/Io $\simeq 1$ en $(\%\ at)^{-2} \cdot 10^2$)

II.3.3. Satellites englobés dans la raie centrale.

L'élargissement important de la raie centrale laisse à penser qu'un satellite est englobé dans la raie centrale. La méthode des échos de spin ne permet pas une bonne résolution de ce satellite. Il est cependant décelable dans

les Co Re ($\Delta\nu \simeq 5$ Mc/s à 300° K) où il s'agirait d'un satellite dû aux seconds ou troisièmes voisins d'une impureté isolée.

Notons à ce propos que des mesures de T_2 peuvent permettre de déceler l'existence de satellites englobés dans la raie centrale, le T_2 sur un satellite étant plus grand d'un facteur 3 que le T_2 mesuré à la même fréquence sur la raie du cobalt pur. Nous avons aussi porté sur le tableau 3 les valeurs de T_2 à 4,2° K, à champ nul, mesurées sur des échantillons de Co pur, de Co Mn 3,2 % et de Co Fe 2 %.

TABLEAU 3.
Variation en fonction de la fréquence de T_2 mesuré à champ nul sur le Co pur, le Co Mn 3,2 % et le Co Fe 2 % :

ν	213	213,5	214	214,5	215	216	217	217,5	Mc/s
Co pur.....	30	-	30	-	30	30	30	25	μs
Co Mn 3,2 %.	160	55	55	55	55	52	50	47	μs
Co Fe 2 %.	-	-	160	145	115	55	50	50	μs

Les valeurs de T_2 mesurées à 213 Mc/s sur le Co Mn 3,2 % et à 214,5 Mc/s sur le Co Fe 2 % sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en champ nul dans les Co V sur un satellite parfaitement résolu et attribué aux premiers voisins d'une impureté isolée ($\Delta\nu$ = 5 Mc/s à 4,2° K) :

	Co $V_{0.5\%}$	Co $V_{0.75\%}$	Co $V_{1.1\%}$	Co $V_{2.9\%at}$
T_2 (4.2°K)(μs)	197	183	174	175

Les valeurs de T_2 attestent donc l'existence de satellites non résolus dans les Co Mn ($\Delta\nu$ = 4,5 Mc/s à 4,2° K).

L'étude systématique des T_2 n'entre pas dans notre propos et nous ne mentionnons ces mesures partielles qu'à titre indicatif.

II.3.4. Le cas des Co Mn.

Les alliages Co Mn doivent être mis à part. Ils présentent sans doute un cas intermédiaire entre les alliages sans e.l.v. et les alliages avec e.l.v., comme semblent l'indiquer les mesures de diffraction neutronique (Cable and Hicks - 1970). Un satellite proche ($\Delta\nu$= 4,5 Mc/s) peut être repéré par les mesures de T_2, mais il est impossible d'évaluer son intensité relative. Sur un échantillon de Co Mn 3,2 % at (fig. III 5), on observe du signal jusqu'à 160 Mc/s; mais il est difficile d'évaluer le sommet de ce satellite très élargi. Ce satellite n'a pu être observé pour des concentrations de manganèse de 0,5 et 1 % at., même avec un rapport signal/bruit supérieur à celui obtenu sur la raie centrale pour l'échantillon Co Mn 3,2 % at. L'intensité de ce satellite éloigné serait donc proportionnelle à c^2 et il s'agirait d'effets de paires assez faibles ($\frac{10^2}{2}$. Is/Io de l'ordre de 1 (en % at)$^{-2}$). Des mesures plus récentes de RMN sur les alliages Co Mn n'ont pas abouti à une analyse plus claire de la distribution des champs hyperfins dans ces alliages (Yasuoka et al. - 1971).

III. Interprétation des résultats.

La mise en évidence de satellites nettement résolus pour les alliages isoélectroniques fournit une confirmation patente de l'effet de période. L'extension spatiale de la perturbation magnétique autour de l'impureté dans le cas des alliages présentant des e.l.v. est en accord avec les mesures de diffraction neutronique. Notre interprétation doit être confrontée enfin avec les résultats partiels obtenus en RMN sur certains de ces alliages.

III.1. Alliages isoélectroniques.

L'écran a été calculé de façon self-consistente pour les alliages isoélectroniques à base de métaux de transition (Demangeat et Gautier - 1970). En tenant compte de la variation en extension et en stabilité des couches d de l'impureté quand on passe d'un élément de transition de la première série à un élément de la troisième série de même valence (les configurations s étant supposées inchangées), ce calcul a montré que pour les alliages

...

isoélectroniques (Z = O), la variation de densité électronique en dehors de la cellule de l'impureté est du même ordre de grandeur que dans le cas où Z ≠ O. Nos résultats confirment ces calculs de façon qualitative : des satellites dus aux premiers voisins d'une impureté isolée apparaissent dans les alliages Co Rh et Co Ir à des distances $\Delta\nu$ de la raie centrale du même ordre de grandeur que pour les alliages Co Cr, Co Ru, Co Os... ; en outre $\Delta\nu$ pour les Co Ir est nettement plus important que pour les Co Rh. Cette variation notable de charge locale illustre bien l'effet de période : l'écran électrostatique autour d'une impureté ne dépend pas seulement de la différence de valence entre l'impureté et la matrice, mais aussi de la période du tableau de Mendeleev dont l'impureté fait partie.

III.2. Alliages présentant des e.l.v.

Nos résultats mettent en évidence deux caractéristiques de l'extension spatiale de la perturbation magnétique autour d'une impureté présentant un e.l.v. : l'importance des effets de paires et l'extension de la perturbation au-delà des premiers voisins d'une impureté isolée. Nous discutons ces deux caractéristiques. Puis nous confrontons nos résultats et notre interprétation avec les autres études de RMN faites sur ces mêmes alliages.

III.2.1. Caractéristiques des alliages avec e.l.v. d'après nos résultats.

a) Extension spatiale de la perturbation autour d'une impureté isolée.

Dans les alliages présentant des e.l.v. la perturbation magnétique introduite par l'impureté s'étend au-delà des premiers voisins d'une impureté isolée. Ces résultats sont en accord avec les mesures de diffraction neutronique sur les alliages de cobalt (Cable and Hicks - 1970) et sur les alliages de nickel (Low - 1969), qui ont montré que, pour les alliages avec e.l.v., la perturbation magnétique était spatialement étendue au-delà du site de l'impureté.

Par contre, dans les alliages du type Co Fe, la perturbation est localisée sur le site de l'impureté. Les mesures de RMN peuvent permettre de déceler un seul satellite du côté des basses fréquences et très voisin de la raie centrale ($\Delta\nu$ = 2,5 à 3 Mc/s) dont il est difficile de préciser l'attribution.

b) Importance des effets de paires.

L'ordre de grandeur de l'intensité relative du satellite attribué aux atomes de cobalt voisins d'une impureté doit permettre de préciser le nombre de voisins affectés par la paire d'impuretés.

Calculons l'ordre de grandeur du rapport $\frac{I_s}{I_o}$ pour les satellites dus à des paires. Si l'on ne s'intéresse qu'aux paires de premiers voisins, la concentration de ces paires est $6c^2$ en supposant les impuretés réparties au hasard. Si les différents voisins d'une paire donnent naissance à une seule raie (élargie de ce fait), le nombre de premiers, deuxièmes, troisièmes voisins d'un des atomes de la paire est 18, 8 et 32. Dans le cas des alliages Co Ti, le satellite basses fréquences serait dû aux premiers et deuxièmes voisins d'une paire d'impuretés. Pour les autres alliages les paires d'impuretés affectent des noyaux situés bien au-delà des troisièmes voisins.

Nous portons dans le tableau 4 le nombre de noyaux de cobalt affectés par une paire d'impuretés pour les différents alliages étudiés.

.../...

TABLEAU 4.

Effets de paires - Nombre de noyaux de cobalt affectés par des paires d'impureté des trois séries de transition.

1re série de transition	Co Ti	Co V	Co Cr
z	40	116	232

2e série de transition	Co Mo	Co Ru
z	216	460

3e série de transition	Co Re	Co Os
z	532	532

Pour chaque série de transition, l'effet des paires est maximal quand l'e.l.v. est le plus proche du niveau de Fermi (Co Cr, Ru, Os). D'autre part, l'effet de paires croît quand on passe de la première à la troisième série de transition. Les résultats de RMN rejoignent donc qualitativement les observations tirées des mesures de résistivité résiduelle

III.2.2. Confrontation de nos résultats avec ceux obtenus par ailleurs.

Nos résultats sur les alliages isoélectroniques sont en parfait accord (position et attribution des satellites) avec ceux obtenus par Kubo (1971, communication privée).

Notre interprétation diverge de celle proposée par ailleurs pour les satellites dans les alliages présentant des e.l.v. Pour les spectres des alliages Co Cr et Co Ti (Kobayashi et al. - 1966), Co V (Riedi et al. - 1969), Co Os (Kubo and Itoh - 1967), Co Mo et Co W (Kubo and Itoh - 1970), Co Ru, Co Nb et Co Re (Kubo - 1971, communication privée), l'interprétation suivante est proposée : le satellite basses fréquences serait dû aux premiers voisins d'une impureté isolée, le satellite proche de la raie centrale aux troisièmes voisins ; le satellite dû aux seconds voisins serait inclus dans la ligne continue reliant les deux satellites. A ce sujet nous ferons quelques remarques :

a) Dans aucun des travaux cités n'apparaît d'étude de $\frac{Is}{Io}$ en fonction de c ou de c^2 pour le satellite basses fréquences ; seul le satellite étroit et proche est étudié en fonction de la concentration et sans attention particulière pour les faibles concentrations.

b) Le fait que le satellite attribué aux premiers voisins d'une impureté isolée soit large et composite alors que le satellite attribué aux troisièmes voisins est très étroit n est pas expliqué de façon convaincante. Pour le satellite basses fréquences dans les Co Mo et Co W (c = 0,1 a 0,5 %;

Kubo and Itoh - 1970 ; Kubo - 1971) et dans Co Cr et Co V (c = 0,5 % ; Aslam and Weyhmann - 1971) un dédoublement est observé, qui est interprété d'après le modèle de Murray et Marshall(1965) : les impuretés créeraient une distorsion des couches d de la matrice, ce qui donnerait naissance à un moment "pseudo-dipolaire". Ce genre de mécanisme, déjà proposé par Portis et Kanamori (1962), existe certainement, mais il est difficile d'affirmer qu'il est la seule cause de la structure observée. Par ailleurs, on n'explique pas pourquoi ce dédoublement n'est pas observé dans les alliages Co Rh, Co Ru, Co Nb, Co Re. Nous pensons que la structure de ce satellite et sa largeur sont à mettre au compte des différents environnements des paires d'impuretés.

c) Sur un échantillon de Co Os 2 %, Kubo (1971) a suivi le signal jusqu'à 110 Mc/s et il attribue aux effets de paires la queue du satellite observé vers 165 Mc/s. Sur cette courbe assez monotone, Kubo distingue trois sommets correspondant aux atomes de cobalt premiers voisins d'une paire d'impuretés situées sur deux sites premiers, deuxièmes et troisièmes voisins. Chacun de ces sommets serait situé à une distance de la raie centrale double par rapport à la distance des satellites dus aux premiers, seconds, troisièmes voisins d'une impureté isolée. Ceci suppose que l'effet des impuretés d'osmium est purement additif et que les alliages de Co Os satisfont à un modèle de bandes rigides, comme les alliages Co Pd (Kubo and Itoh - 1967) et Co Ni (Riedi and Scurlock 1967), où effectivement le satellite dû aux paires apparait à une distance de la raie centrale double de la distance de la raie due aux impuretés isolées. Par ailleurs, les effets de paires définis par Kubo (1971) sur le Co Os 2 % seraient moins importants que ceux observés sur les Co Pd, ce qui est improbable. Nous pensons que le satellite dû aux effets de paires dans le Co Os 2 % est centré vers 165 Mc/s, mais qu'il est très large et peut s'étendre en effet jusqu'à 110 Mc/s.

d) Comme il n'est pas possible dans l'état actuel de la théorie de calculer à partir de la position des satellites les variations de moments sur les premiers, deuxièmes... voisins d'une impureté isolée, et dans l'attente de mesures sous champ extérieur, notre interprétation et les autres interprétations proposées sont en accord sur les constatations qualitatives suivantes :

- la distribution des champs hyperfins est nettement différente, pour les alliages Co Fe, Co Rh, Co Ir, de celle observée pour tous les alliages présentant des e.l.v. (Co Mn et Co Ru présentant des cas intermédiaires) ;

- la perturbation magnétique est spatialement étendue autour des impuretés présentant des e.l.v.

Conclusion.

L'étude par RMN des satellites du cobalt dans les alliages de cobalt avec les métaux de transition se heurte à des problèmes difficiles : problèmes métallurgiques liés à la présence simultanée des deux phases du cobalt dans des échantillons de poudre, difficulté d'évaluer l'intensité de satellites s'étendant sur des gammes de fréquences aussi larges. Notre étude est limitée aussi par le fait que les mesures ont été faites à champ nul.

Néanmoins, notre travail permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

1) sur l'extension de la perturbation magnétique autour de l'impureté :

   - la perturbation est localisée sur le site de l'impureté ou sur ses premiers voisins pour les alliages sans e.l.v. (Co Fe, Co Rh, Co Ir) ;

   - la perturbation est étendue au-delà des premiers voisins pour les alliages avec e.l.v. (en accord avec les mesures de diffraction neutronique).

2) sur l'effet de période : l'existence de satellites nettement résolus pour les Co Rh et les Co Ir est une mise en évidence de l'effet de période ; dans ces alliages où l'effet électrostatique est nul (Z = 0), on observe un déplacement important de charge locale.

3) sur l'existence d'interactions entre paires d'impuretés : de fortes interactions entre impuretés accompagnent une grande extension de la perturbation magnétique. Ces interactions manifestent l'effet de valence (elles sont maximales pour un e.l.v. proche du niveau de Fermi) et l'effet de période (elles croissent quand on passe de la première à la troisième série de transition).

;;=;=;=;=;=;;

CHAPITRE IV

RELAXATION D'IMPURETES DE TRANSITION

DANS LE NICKEL ET LE COBALT.

Introduction .

De façon générale, il est difficile d'analyser les mesures de temps de relaxation dans les métaux de transition : le temps de relaxation est la somme d'un certain nombre de contributions dont on connaît mal l'importance relative. Les ferromagnétiques forts (nickel et cobalt) constituent un cas privilégié du fait que leurs bandes $d_{\uparrow}$ sont pleines au niveau de Fermi : la relaxation longitudinale est causée principalement par les processus orbitaux des électrons $d_{\downarrow}$; les autres processus sont bloqués ou d'importance négligeable. Les valeurs de T_1 dans le nickel ou le cobalt purs peuvent donc être corrélées de façon directe aux densités d'états $d_{\downarrow}$ au niveau de Fermi.

L'étude de la relaxation d'impuretés de transition dans le nickel ou le cobalt doit permettre, de la même façon, d'évaluer expérimentalement les densités d'états d au niveau de Fermi sur le site de l'impureté. Pour les impuretés dont le potentiel perturbateur est faible, il n'y a pas de charge déplacée dans les bandes $d_{\uparrow}(Z_{\uparrow} = 0)$ et la situation demeure celle d'un ferromagnétique fort. Le terme de relaxation fournit alors une mesure de la densité d'états $d_{\downarrow}$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté. Par contre, pour les impuretés présentant des e.l.v $s_{\uparrow}$ $d_{\uparrow}(Z_{\uparrow} \neq 0)$, l'intervention des processus de relaxation liés aux électrons $d_{\uparrow}$ au niveau de Fermi provoque un accroissement important du taux de la relaxation mesuré sur l'impureté. L'analyse des temps T_1 permet alors d'évaluer la densité d'états $d_{\uparrow}$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté. Les mesures de T_1 sur les impuretés de transition dans le nickel et le cobalt doivent confirmer de façon directe ce que l'on sait, par l'expérience et le calcul, de la structure électronique de ces impuretés.

Une telle étude a été faite sur les impuretés des deux premières séries de transition dans une matrice de fer (Kontani et al. 1972); des effets résonnants sur le Mn et le Ru ont été mis en évidence, qui sont analogues à ceux attendus pour les impuretés dans le nickel et le cobalt présentant des e.l.v. $s_{\uparrow}d_{\uparrow}$ proches du niveau de Fermi. Une interprétation semi-quantitative de telles mesures doit être facilitée dans le cas où la matrice est un ferromagnétique fort.

La relaxation du cobalt et du manganèse dans le nickel a été mesurée par RMN (Streever and Caplan 1971, 1973); la relaxation du cobalt dans le nickel a aussi été mesurée par orientation nucléaire (Spanjaard et al. 1971; Bacon et al. 1972). Il s'agit d'impuretés sans e.l.v. Nous avons voulu étudier le cas d'impuretés présentant des e.l.v. partiellement vides au niveau de Fermi, et celui d'impuretés avec e.l.v. complètement vides. A cet effet, nous avons mesuré la relaxation des noyaux de Ru^{101} Nb^{93}, Ir^{193}, Os^{189}, Re^{187} et Ta^{181} dans le nickel. Ces mesures de T_1 ont été faites sous des champs extérieurs supérieurs ou égaux à 3kG; nous avons donc mesuré la relaxation des noyaux dans les domaines et l'effet des parois de Bloch peut être considéré comme négligeable. Il nous sera donc possible d'analyser quantitativement ces résultats pour étudier les densités d au niveau de Fermi sur le site des impuretés en liaison avec les autres données du calcul et de l'expérience.

Nous avons mesuré aussi la relaxation des noyaux de V^{51}, Rh^{103}, Ru^{99}, Mo^{95} et Ir^{193} dans le cobalt. Mais il ne nous a pas été possible d'observer seulement les noyaux dans les domaines. Dans le cas du cobalt pur, en effet, T_1 prend une valeur constante pour des champs extérieurs de l'ordre de 15kG (Jaccarino et al. 1966). Pour les impuretés étudiées, à partir

d'un champ extérieur de quelques kG, le rapport signal/bruit devient trop faible et notre appareillage ne nous permet plus de mesurer la relaxation. Les mesures que nous présentons sur les impuretés dans le cobalt peuvent donc être considérées comme des mesures à champ nul. Elles concernent les noyaux dans les parois. Pourtant, les valeurs des T_1 obtenues mettent en évidence de façon qualitative un effet résonnant lié à la présence au niveau de Fermi d'un e.l.v. $s_\uparrow$ $d_\uparrow$(Co Ru) et confirment l'interprétation proposée pour la relaxation des impuretés de transition dans le nickel.

Il est utile tout d'abord de rappeler brièvement les diverses contributions aux champs hyperfins et aux temps de relaxation dans les métaux de transition; nous aurons besoin de ces notions pour l'interprétation de nos résultats. Puis, nous présentons les résultats de nos mesures. L'analyse de ces résultats, en liaison avec les données théoriques et expérimentales dont on dispose par ailleurs sur ces alliages, nous permettra enfin d'étudier la structure électronique des impuretés de transition dans le nickel.

I.- Champs hyperfins et temps de relaxation dans les métaux de transition.

Les divers processus intervenant dans la relaxation sont proportionnels au carré des champs effectifs sur le moment nucléaire. Avant d'analyser les contributions au temps de relaxation longitudinale T_1 dans un métal de transition, il faut donc rappeler comment sont définis et déterminés les champs hyperfins dans un métal de transition. Nous montrerons enfin que la relaxation dans le nickel pur est due principalement aux processus orbitaux $d_{\downarrow}$.

I.1. Champs hyperfins dans un métal de transition.

Nous donnons d'abord les formules qui définissent les contributions au champ hyperfin dans un métal de transition. Puis nous exposons comment sont obtenues les valeurs numériques de ces contributions. Nous utiliserons ces valeurs pour l'analyse de nos mesures sur les impuretés dans le nickel.

I.1.1. Formules théoriques.

L'Hamiltonien d'interaction entre un spin nucléaire $\underset{\sim}{I}$ et un spin électronique $\underset{\sim}{s}$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_I = g \mu_B \gamma \hbar \underset{\sim}{I} \left[\frac{\underset{\sim}{\ell}}{r^3} - \frac{\underset{\sim}{s}}{r^3} + \frac{3\underset{\sim}{r}(\underset{\sim}{r}\cdot\underset{\sim}{s})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \underset{\sim}{s}\,(\underset{\sim}{r}) \right] \qquad (IV\ 1)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau, $\underset{\sim}{\ell}$, le moment orbital de l'électron et $\underset{\sim}{r}$ sa position par rapport au noyau.

Pour N spins électroniques $\underset{\sim}{s}_i$, l'Hamiltonien peut s'exprimer sous la forme :

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \, \underset{\sim}{I} \cdot \underset{\sim}{H}_e ,$$

avec

$$\underset{\sim}{H}_e = -g \mu_B \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\underset{\sim}{\ell}_i}{r^3} - \frac{\underset{\sim}{s}_i}{r^3} + \frac{3\underset{\sim}{r}_i (\underset{\sim}{r}_i \cdot \underset{\sim}{s}_i)}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \underset{\sim}{s}_i \, \delta(\underset{\sim}{r}_i) \right].$$

L'énergie moyenne d'interaction $\langle \mathcal{H} \rangle$ introduit à l'emplacement du noyau un champ effectif $\langle H_e \rangle$ qui est la somme d'un terme de contact (le coefficient $\frac{8\pi}{3} \left\langle \sum_i \underset{\sim}{s}_i \, \delta(\underset{\sim}{r}_i) \right\rangle$), d'un terme orbital $\left(\left\langle \sum_i \frac{\underset{\sim}{\ell}_i}{r^3} \right\rangle \right)$ et d'un terme dipolaire (le terme

$$\left\langle \sum_i \frac{-\underset{\sim}{s}_i}{r^3} + \frac{3\underset{\sim}{r}_i (\underset{\sim}{r}_i \cdot \underset{\sim}{s}_i)}{r^5} \right\rangle \Big) .$$

La contribution dipolaire au temps de relaxation est faible comparée aux contributions orbitales (voir plus loin). Nous omettrons donc l'analyse du champ dipolaire dans les métaux de transition.

On distingue trois contributions principales au champ hyperfin dans les métaux de transition (voir, par exemple, Jaccarino 1967) :

- un champ de contact purement s noté H_s :

$$H_s = \frac{8\pi}{3} g \mu_B \left\langle |\Psi_s(o)|^2 \right\rangle_{\varepsilon_F} \qquad \text{(IV 2)}$$

où $\left\langle \Psi_s(o)|^2 \right\rangle_{\varepsilon_F}$ est la valeur moyenne des fonctions d'onde s prises au noyau et d'énergie égale à ε_F.
Ce terme n'intervient que pour lesfonctions s puisque c'est dans ce seul cas que $\left\langle \Psi(o)|^2 \right\rangle$ est différent de zéro.

- un champ d, H_d, appelé aussi "champ de polarisation de coeur" (Watson and Freeman 1961). L'origine de ce champ peut être expliquée de la façon suivante.
Normalement, les couches internes de spin ↑ et ↓ sont également occupées. Mais l'aimantation d, répartie en majorité à l'extérieur de la densité électronique des couches internes, polarise ces couches qui sont alors attirées ou repoussées selon que leur spin est antiparallèle ou parallèle à l'aimantation d.
Ce champ ainsi créé peut s'écrire :

$$H_d = \frac{8\pi}{3} g \mu_B \sum_c |\Psi_{c\uparrow}(o)|^2 - |\Psi_{c\downarrow}(o)|^2 , \qquad \text{(IV 3)}$$

où l'indice c désigne les états internes.
On suppose dans cette formulation que la différence de densité des couches internes s est proportionnelle à l'aimantation qui l'a créée. Le champ H_d est négatif puisque la densité $|\Psi_{c\uparrow}(o)|^2$ est inférieure à la densité $|\Psi_{c\downarrow}(o)|^2$.

- un champ orbital H_{orb} :

$$H_{orb} = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle_d , \qquad \text{(IV 4)}$$

où la moyenne est prise sur toutes les orbitales d.

Ce terme provient de l'interaction du moment nucléaire avec le moment orbital de l'électron d. Il est d'autant plus grand que les couches d sont plus concentrées.

I.1.2. Valeurs des contributions aux champs hyperfins dans les métaux de transition.

Nous avons porté sur les figures IV 1 et 2 les valeurs numériques des champs H_d et H_{orb} pour les métaux des trois séries de transition. Certaines de ces valeurs ont été calculées, certaines ont été estimées expérimentalement (voir références dans la légende de la figure IV 1); les autres ont été extrapolées. Nous aurons besoin de ces valeurs pour analyser les taux de relaxation s des impuretés de transition dans le nickel. Nous exposons brièvement les moyens dont on dispose pour évaluer les champs H_d, H_s et H_{orb}.

- Le champ H_d peut être estimé expérimentalement à l'aide de la variation en fonction de la température du déplacement de Knight et de la susceptibilité, en supposant que les électrons d soient seuls responsables de la variation en fonction de la température. Une telle détermination a été faite pour un certain nombre de métaux de transition (cf. légende de la fig. IV 1).
- Le champ H_s peut être estimé à partir des valeurs des fonctions d'onde s au niveau du noyau données par des calculs de bandes. Le champ H_s est, en valeur absolue, 10 fois plus grand environ que le champ H_d.
- Le champ H_{orb} peut être aussi calculé en prenant la moyenne sur les orbitales d. On dispose de calculs Hartree-Fock de $\langle r^{-3} \rangle_d$ pour un certain nombre d'atomes libres ou d'ions libres de métaux de transition.

Une certaine incertitude demeure au sujet du rapport entre les valeurs de $\langle |\Psi_s(o)|^2 \rangle_{\varepsilon_F}$ et de $\langle r^{-3} \rangle_d$ calculées pour des

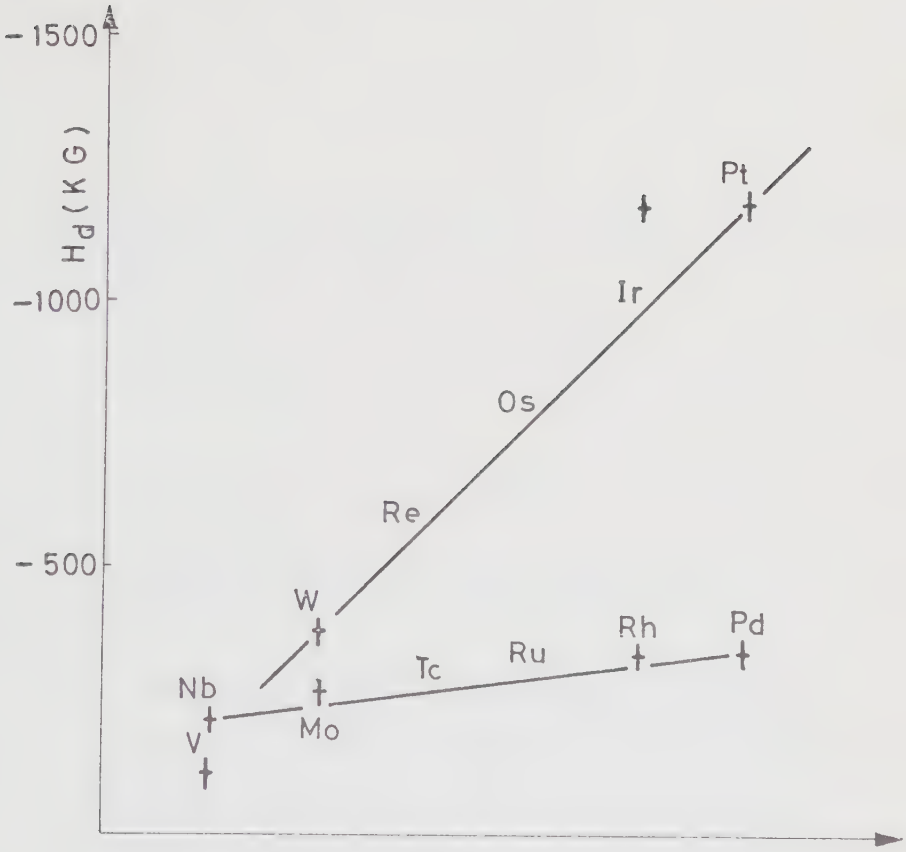


Fig.IV 2 : Champ d pour les métaux de transition (voir réf. dans la légende de la fig.IV 1)
Pour les métaux de la première série de transition, on admet que H_d est constant et vaut -100kG.

atomes libres ou des ions libres, et les valeurs de ces mêmes quantités dans l'état métallique. On introduit deux paramètres ξ définis ainsi :

$$\langle |\psi_s(o)|^2 \rangle_{\varepsilon_F\,mét} \qquad \xi_s \langle |\psi_s(o)|^2 \rangle_{\varepsilon_F}$$

et

$$\langle r^{-3} \rangle_{d\,mét} \qquad \xi_{orb} \langle r^{-3} \rangle_d \qquad \text{(IV 5)}$$

Ces paramètres varient entre $\frac{1}{2}$ et 1. On leur donne habituellement la valeur de 0.75 de façon assez arbitraire.

I.2.- Temps de relaxation T_1 dans un métal de transition.

On analyse le temps de relaxation spin-réseau dans un métal de transition en quatre contributions (Obata 1963; Yafet and Jaccarino 1964) :

- un terme de contact s, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_s \equiv R_s$
- un terme d, dit de polarisation des couches internes $\left(\frac{1}{T_1}\right)_d \equiv R_d$
- un terme orbital d, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{orb} \equiv R_{orb}$;
- un terme dipolaire, beaucoup plus petit que les trois autres $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{dip} \equiv R_{dip}$.

I.2.1 Le terme de contact s .

Pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$, le taux de relaxation dû aux

électrons s s'écrit :

$$R_s = \frac{4\pi}{\hbar} \; kT \left(\gamma\hbar h_s\right)^2 \left(\frac{n_s(\varepsilon_F)}{A}\right)^2 \qquad \text{(IV 6)}$$

où $n_s(\varepsilon_F)$ est la densité d'états s au niveau de Fermi par mole et par direction de spin et A est le nombre d'Avogadro.

I.2.2 Le terme dû aux électrons d .

Si on néglige les coefficients d'augmentation par échange due aux interactions électrons-électrons et dans le cas d'un réseau cubique, le terme R_d attribué à la polarisation des couches internes s'écrit :

$$R_d = \frac{4\pi}{\hbar} \; kT \left(\gamma\hbar H_d\right)^2 \left(\frac{n_d(\varepsilon_F)}{A}\right)^2 \left[\frac{1}{3} f^2 + \frac{1}{2} (1 - f)^2\right] \qquad \text{(IV 7)}$$

où le paramètre f représente le rapport de la densité d'états des orbitales Γ'_{25} par rapport à la densité d'états totale. En effet, dans une symétrie cubique, les orbitales Γ'_{25} sont trois fois dégénérées et les orbitales Γ_{12} sont deux fois dégénérées:

$$n_d(\varepsilon_F) = 3\, n_d(\Gamma'_{25}, \varepsilon_F) + 2\, n_d(\Gamma_{12}, \varepsilon_F)$$

On définit f ainsi :

$$f = \frac{3\, n_d(\Gamma'_{25}, \varepsilon_F)}{n_d(\varepsilon_F)} \qquad \text{(IV 8)}$$

D'où :

$$3\, n_d^2(\Gamma'_{25}, \varepsilon_F) + 2\, n_d^2(\Gamma_{12}, \varepsilon_F) = n_d^2(\varepsilon_F) \left[\frac{f^2}{3} + \frac{(1-f)^2}{2}\right],$$

(voir Yafet and Jaccarino 1964)

Si l'on tient compte des interactions électrons-électrons, il faut introduire dans la formule précédente un facteur α pour chaque symétrie; le facteur de réduction s'écrit :

$$\frac{f^2}{3}\,\alpha_{\Gamma'_{25}} + \frac{(1-f)^2}{2}\,\alpha_{\Gamma_{12}}$$

Ce facteur α est le facteur d'augmentation par échange de la susceptibilité d : $\chi_d = \alpha\,\chi_d^\circ$, χ_d désignant la susceptibilité mesurée et χ_d° la susceptibilité calculée. (α peut être beaucoup plus grand que l'unité).

I.2.3 Le terme orbital .

Avec les mêmes notations que pour R_d et pour un réseau cubique, R_{orb} s'exprime sous la forme :

$$R_{orb} = \frac{4\pi}{\hbar}\,kT\,(\gamma\hbar H_{orb})^2\left(\frac{n_d(\varepsilon_F)}{A}\right)^2\left[\frac{2f}{3}\left(2-\frac{5}{3}f\right)\right]. \qquad (IV\ 9)$$

(Pour la détermination du facteur de réduction, voir Obata 1963)

Les interactions électrons-électrons font intervenir dans la formule précédente un facteur d'augmentation par échange.

I.2.4 Le terme dipolaire.

Le terme dipolaire R_{dip} est de forme identique au terme précédent, mais il est affecté de coefficients plus faibles :

$$R_{dip} = \frac{4\pi}{\hbar}\,kT\,(\gamma\hbar\,H_{orb})^2\left(\frac{n_d(\varepsilon_F)}{A}\right)^2\left[\frac{5}{3}f^2 - 2f + 2\right]\frac{1}{49}\,.$$

(IV 10)

On note que les quatre contributions à la relaxation obéissent à la loi de Korringa, T_1T = constante.

Par ailleurs, les formules précédentes sont obtenues au terme de calculs faisant intervenir des fonctions locales; elles sont valables aussi bien sur le site d'une impureté isolée que pour le métal pur.

I.3.-La relaxation longitudinale dans le nickel pur.

La relaxation du nickel pur est due essentiellement aux processus orbitaux des électrons $d_\downarrow$;d'une part, les processus R_d et $R_{orb\uparrow}$ sont bloqués; d'autre part, R_s et R_{dip} sont négligeables devant $R_{orb\downarrow}$. Le premier point se justifie de façon qualitative; le second point a été démontré à l'aide de calculs théoriques.

I.3.1 Les relaxations R_d et $R_{orb\uparrow}$ sont nulles dans le nickel.

Dans le cas d'un métal de transition ferromagnétique, les formules (IV 7) et (IV 9) définissant les taux de relaxation R_d et R_{orb} doivent être modifiées pour tenir compte du décalage entre les bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ (Moriya 1964). R_d est proportionnel à $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F)\, n_{d\downarrow}(\varepsilon_F)$. R_{orb} est proportionnel à $n^2_{d\uparrow}(\varepsilon_F)+n^2_{d\downarrow}(\varepsilon_F)$ et peut donc s'écrire :

$$R_{orb} = R_{orb\uparrow} + R_{orb\downarrow}$$

Dans les ferromagnétiques forts (Ni, Co), les bandes $d_\uparrow$ sont pleines au niveau de Fermi ($n_{d\uparrow}(\varepsilon_F) = o$). La contribution R_d est donc nulle et seuls interviennent les électrons $d_\downarrow$ dans la relaxation orbitale. D'où :

$$R^{Ni} = R_s + R_{dip} + R_{orb\downarrow}$$

I.3.2 Les contributions R_s et R_{dip} sont négligeables devant $R_{orb\downarrow}$.

Une première évaluation des termes R_s, R_{dip}, $R_{orb\downarrow}$ dans le nickel avait montré que les processus orbitaux prédominent sur les deux autres processus (Moriya 1964; Walstedt et al. 1966). Le calcul a été repris récemment (Chornik 1971) avec des valeurs numériques plus réalistes. Nous rappelons les détails de ce calcul. Chornik utilise les valeurs suivantes :

$n_s(\varepsilon_F, Ni) = 0.112 \cdot 10^{12}$ états/erg/atome

$n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ni) = 1.57 \cdot 10^{12}$ états/erg/atome (Zornberg 1970, par exemple)

$\langle r^{-3} \rangle_{Ni} = 6.99$ u.a. $= 4.72 \cdot 10^{25} cm^{-3}$ (on a supposé que $\xi_{orb} = 1$, en raison du caractère localisé des fonctions d'onde près du sommet de la bande d, où se trouve le niveau de Fermi).

$f_\downarrow = 0.81$ (valeur déduite de diffraction de Bragg de neutrons polarisés dans le Ni métallique, Mook 1966)

On obtient alors pour la relaxation du nickel :

$$(R = (\gamma^2 T_1 T)^{-1}, \text{ en } s.G^2.K^{-1}.10^7$$

$R_s^{Ni} = 0.102$; $R_{dip}^{Ni} = 0.17$; $R_{orb\downarrow}^{Ni} = 6.2$

D'où $R_{calc}^{Ni} = 6.5$. R_s et R_{dip} sont donc négligeables devant $R_{orb\downarrow}$ dans le nickel pur.

I.3.3 Comparaison avec la valeur expérimentale de R_H^{Ni}.

Le taux de relaxation R_H^{Ni} du nickel pur sous champ extérieur est assez voisin de la valeur calculée R_{calc}^{Ni}. On obtient $R_H^{Ni} = 8.4$ (Chornik 1971). Le calcul de Chornik a utilisé pour le champ orbital du nickel une valeur de 875kG. La valeur expérimentale de R_H^{Ni} correspondrait à une valeur pour H_{orb}^{Ni} de 1000kG. Dans l'analyse de nos résultats, nous ferons l'approximation suivante : $R_H^{Ni} = R_{orb\downarrow}^{Ni}$. Il nous faudra adapter en conséquence la valeur de H_{orb}^{Ni}.

II.- Les résultats expérimentaux.

Introduction.

Il a été montré que l'approximation $R_H^{Ni} = R_{orb\downarrow}^{Ni}$ est raisonnable pour le nickel pur. Nous voulons étudier les densités d'états d au niveau de Fermi sur le site des diverses impuretés de transition en solution dans le nickel à partir des mesures de relaxation R_H^i sur ces impuretés. Nous admettrons que R_s^i et R_{dip}^i sont toujours négligeables devant les autres processus de relaxation de l'impureté, comme dans le nickel pur. Les relaxations R_d^i et $R_{orb\uparrow}^i$ sont nulles ou non selon l'importance du potentiel perturbateur de l'impureté.

Dans le cas d'impuretés sans e.l.v. ($Z_\uparrow = o$), on peut écrire $R_H^i = R_{orb\downarrow}^i$ et l'on peut estimer la densité d'états $d_\downarrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté. L'analyse de ces mesures [Co^{59} et Mn^{55} dans Ni (Streever and Caplan 1971, 1973) et Co^{60} dans Ni (Spanjaard et al 1971; Bacon et al 1972), Pd^{105} dans Ni (Chornik 1971), Pt^{195} dans Ni (Streever and Caplan 1972, 1973)] sera présentée plus loin.

Pour des impuretés présentant des e.l.v. $s_\uparrow$ $d_\uparrow$ à moitié vides au niveau de Fermi (Ni Ru, Ni Os), l'accroissement de la relaxation devrait être très net en raison de la grande densité d'états $d_\uparrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté.

Les impuretés avec e.l.v. partiellement vides (Ni Ir, Ni Re) ou complètement vides au niveau de Fermi (Ni Nb, Ni Ta) doivent occuper une position intermédiaire entre les deux cas précédents. La densité d'états $d_\uparrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté diminue progressivement quand l'e.l.v. se vide : l'augmentation de relaxation due au déblocage des processus R_d et $R_{orb\uparrow}$ doit donc être de moins en moins manifeste et on doit en arriver, pour les impuretés avec e.l.v. complètement vides, au cas des impuretés sans e.l.v. ($R^i_H = R^i_{orb\downarrow}$)

Nous avons donc mesuré sous champ extérieur la relaxation des noyaux de Ru^{101}, Nb^{93}, Ir^{193}, Os^{189}, Re^{187} et Ta^{181} dans le nickel. Nous avons mesuré aussi la relaxation des noyaux de V^{51} Rh^{103}, Ru^{99}, Mo^{95} et Ir^{193} dans le cobalt à champ nul. Nous présenterons successivement les résultats obtenus dans ces deux types d'alliages, après avoir fait quelques observations générales concernant l'ensemble de nos mesures de temps de relaxation.

II.1. Observations générales sur nos mesures de temps de relaxation.

Nous ferons quelques brèves remarques concernant le comportement des temps de relaxation mesurés en fonction de la concentration en impureté, en fonction du champ extérieur et en fonction de la température. Nous comparerons enfin les valeurs obtenues pour les T_1 et pour les T_2.

II.1.1. Comportement des temps de relaxation par rapport à la concentration en impureté.

Pour les concentrations d'impureté relativement faibles (de 0.5% à quelques pourcents), les temps de relaxation mesurés sur l'impureté sont indépendants de la concentration. On peut vérifier, sur le tableau I, que dans le cas des Ni Ta et des Co Ru à champ nul, les écarts entre les temps de relaxation pour deux concentrations différentes sont du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales (10% pour les T_1 et 20% environ pour les T_2)

Tableau 1. Temps de relaxation à champ nul pour deux concentrations différentes de Ta^{181} dans Ni Ta et de Ru^{99} dans Co Ru

$H_{ext} = o$ (Ta^{181} dans Ni Ta)	0.5%	2%at
T_1(ms)(4.2°K)	58 ± 5	52 ± 5
T_2(ms)(4.2°K)	2.6 ± 0.5	2 ± 0.5

$H_{ext} = o$ (Ru^{99} dans Co Ru)	2%	4%at
T_1(ms)(1.40°K)	62 ± 5	58 ± 4

Pour toutes les autres impuretés étudiées, les mesures ont été faites pour une concentration de 2%at. A cette concentration, les impuretés peuvent être considérées comme isolées.

II.1.2 Influence du champ extérieur sur les temps de relaxation.

A champ nul, la relaxation n'est pas exponentielle : au départ, elle est dominée par les processus liés aux parois qui rendent la relaxation plus rapide; la relaxation devient exponetielle au bout d'un certain temps, mais les interactions avec les parois demeurent, qui font relaxer les spins plus rapidement, (voir fig.IV 3, où l'on a porté les courbes de relaxation longitudinale pour le V^{51} dans le Co V 2% à 4.2°K (3a) et pour le Nb^{93} dans Ni Nb 2% à 4.2°K (3b).)

Le champ extérieur supprime progressivement l'effet des parois de Bloch et la relaxation devient de plus en plus exponentielle dès l'origine et de plus en plus lente. Le temps de relaxation prend une valeur à peu près constante correspondant aux noyaux dans les domaines pour des champs supérieurs à 3kG dans les alliages de nickel (voir fig.IV 4 à 9); pour les alliages de cobalt notre appareil ne nous a pas permis de mesurer cette valeur de T_1 à saturation, il aurait fallu pour cela, pouvoir observer du signal pour des champs de l'ordre de 15kG (Jaccarino et al. 1966).

II.1.3 Comportement des temps de relaxation T_1 et T_2 par rapport à la température.

Nous avons relevé dans les tableaux 2 et 3 les différentes valeurs de T_1, T_1T et de T_2 à diverses températures et pour les

Fig.IV 3a : M(∞) - M(t) en fonction de t pour V^{51} dans Co V 2%at. à 4.2°K

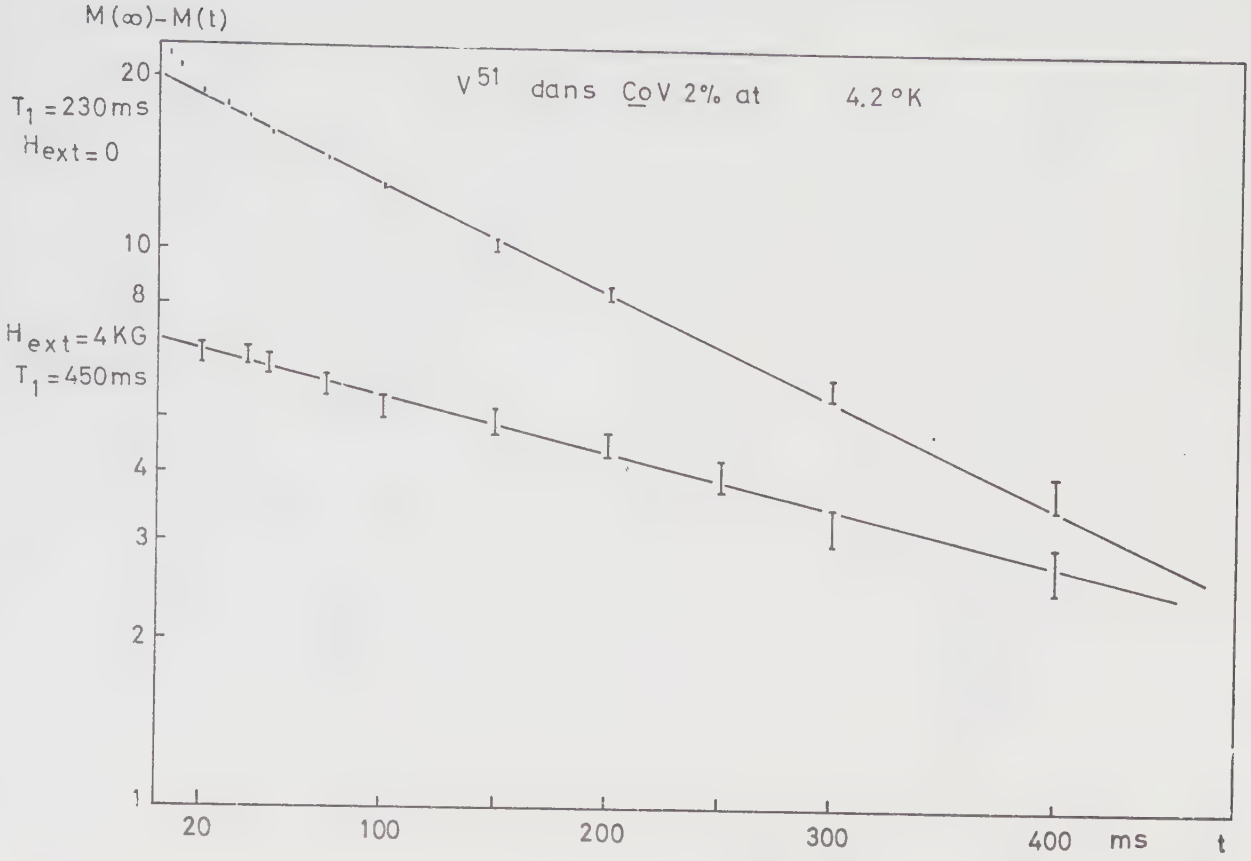


Fig.IV 3b : Nb^{93} dans Ni Nb 2% (4.2°K)

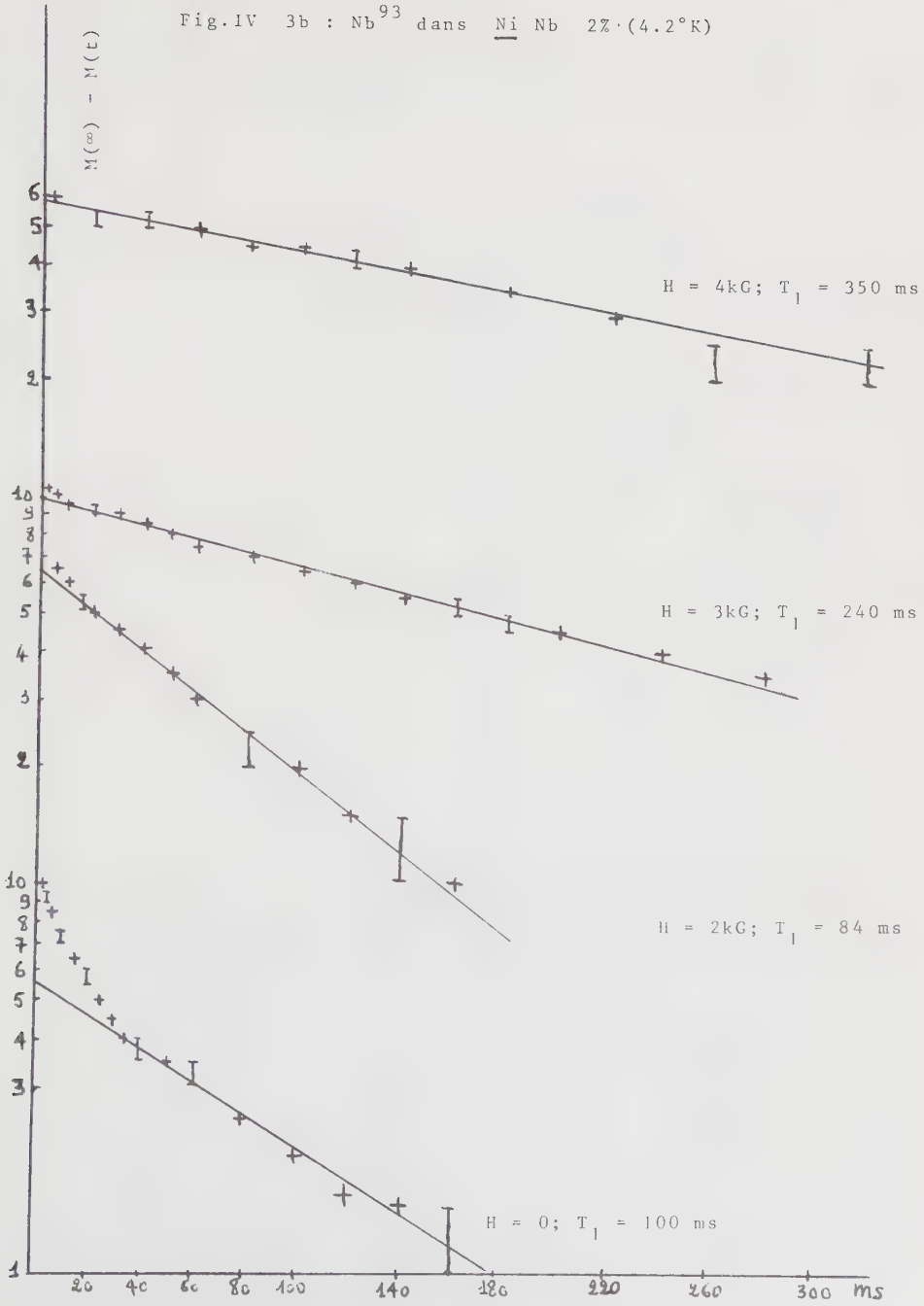


Tableau 2. Temps de relaxation de quelques impuretés de transition dans le nickel

Ru^{101} dans Ni Ru 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2	3	4
4.2°K	T_1 (ms)	45	56	60		
	T_1T (ms°K)	190	234	252		
	T_2 (ms)	1.38	2.76	2.93		
2.18°K	T_1	61	100	119	153	120
	T_1T	133	218	259	335	260
1.40°K	T_1	87	152	173	200	200
	T_1T	128	222	250	280	280
1.20°K	T_1	139	141	194		
	T_1T	167	179	233		

Nb^{93} dans Ni Nb 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2	3	4	5	6
4.2°K	T_1 (ms)	104	84	84	240	334		
	T_1T (ms°K)	438	354	354	1010	1400		
1.35°K	T_1					885	1333	1160
	T_1T					1195	1706	1472
	T_2 (ms)					17.5		
1.26°K	T_1	290						
	T_1T	365						

Ir^{193} dans Ni Ir 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2	3	4
4.2°K	T_1 (ms)	54	59.5	59.5	72.5	
	T_1T (ms°K)	227	250	250	305	
1.28°K	T_1 (ms)				247	268
	T_1T				318	343
	T_2 (ms)					25

Os^{189} dans Ni Os 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2
2.18°K	T_1 (ms)	4.65	6.4	
	T_1T (ms°K)	10.1	13.9	
	T_2 (ms)	0.9	1.1	
1.65°K	T_1	6.23	6.8	8.7
	T_1T	10.3	11.2	14.2
	T_2	1.01		

Re^{187} dans Ni Re 2%

T	H_{ext}(kG)	0	1	2	3	4
4.2°K	T_1(ms)	5.8	8.4	10.4	10.15	
	T_1T(ms°K)	24.4	35.3	43.7	42.6	
	T_2(ms)	0.58	0.77	1.17	2.55	
2.18°K	T_1	11	22	16.7	24.4	26
	T_1T	24	48	36.4	53	56.4
	T_2	1.04	1.25	2.32	3.05	5

Ta^{181} dans Ni Ta 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2	3
4.2°K	T_1(ms)	52	82.5	78	80.5
	T_1T(ms°K)	219	348	330	340
	T_2(ms)	1.95			
1.33°K	T_1	177			
	T_1T	235			
	T_2	3.05			

Tableau 3 : Temps de relaxation de quelques impuretés de transition dans le cobalt

V^{51} dans Co V 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2	3	4	5	6	7
4.2°K	T_1 (ms)	230	290	435	532	475	575		
	T_1T (ms°K)	1000	1220	1830	2240	2000	2500		
	T_2 (ms)	0.29	0.35	0.41	0.48				
2.15°K	T_1	565	5[illegible]	620	700	635	1200	1040	
	T_1T	1100	1250	1350	1500	1370	2600	2200	
1.40°K	T_1	840	970		1290	1010			1500
	T_1T	1180	1330		1575	1420			2100

Rh^{103} dans Co Rh 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2	3	4
4.2°K	T_1 (ms)	640	810	1160	1300	
	T_1T (ms°K)	2680	3400	4850	5500	
	T_2 (ms)	2.25	2.75	2		
2.16°K	T_1					2120
	T_1T					4600

Ru^{99} dans Co Ru 2%

T	H_{ext} = 0	
1.40°K	T_1 (ms)	62
	T_1T (ms°K)	85

Mo^{95} dans Co Mo 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2
4.2°K	T_1 (ms)	392		
	T_1T (ms°K)	1650		
	T_2 (ms)	1.65		
1.40°K	T_1	1360	1450	
	T_1 I	1910	2000	
	T_2			3.42

Ir^{193} dans Co Ir 2%

T	H_{ext} (kG)	0	1	2	4
4.2°K	T_1 (ms)	113	127		
	T_1T (ms°K)	475	533		
	T_2 (ms)	2.4			
2.14°K	T_1	196			196
	T_1T	425			425
2°K	T_1		220	218	
	T_1T		440	435	
1.8°K	T_1	255			
	T_1T	475			
	T_2	2.3			

différentes valeurs du champ extérieur. On constate que la relation T_1T = constante est bien vérifiée aux températures étudiées. Seuls donc interviennent dans la relaxation longitudinale les processus analysés plus haut. Quant à T_2, s'il croît quand la température diminue, il ne vérifie pas la relation T_2T = constante; ceci s'explique sans doute par des mécanismes faisant intervenir les ondes de spin et qui ne satisfont pas à la relation de Korringa.

II.1.4 Comparaison entre les valeurs de T_1 et de T_2.

a) Nos mesures.

On remarque dans les tableaux 2 et 3 que, quels que soient le champ et la température, les T_1 sont nettement plus grands que les T_2 : pour les impuretés dans le nickel, T_1 est plus grand d'un facteur 5 à 20; pour les impuretés dans le cobalt, $T_1 \simeq 100$ à $500\ T_2$.

Une théorie de la relaxation (voir par exemple Jaccarino 1967) qui ne fait pas intervenir les processus d'interactions indirectes entre spins nucléaires par l'intermédiaire des ondes de spin (Suhl -Nakamura) conclut que T_1 est égal à T_2, comme cela a été vérifié à champ nul pour la relaxation du Fe^{57} dans le fer métallique (Robert et Winter 1961).
En fait, on a :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + A \lim_{\omega \to 0} \frac{\chi''_o(\omega)}{\omega}$$

où A est une constante et $\chi''_o(\omega)$ représente la susceptibilité locale longitudinale. Les susceptibilités locales, longitudinale

et transverse, ne sont pas équivalentes dans un ferromagnétique (Gautier 1973, non publié). Tout au plus peut-on dire que T_2 et T_1 doivent être du même ordre de grandeur si on néglige les processus d'interaction de Suhl-Nakamura.

Nous comparerons nos résultats à ceux obtenus dans les ferromagnétiques, puis, nous mentionnerons l'explication qui a été proposée pour ces "anomalies".

b) Autres valeurs de T_1 et de T_2 mesurées dans les ferromagnétiques.

Nous avons relevé dans le tableau 4 les valeurs comparées de T_1 et de T_2 pour un certain nombre de noyaux dans des métaux ferromagnétiques. On constate que ces résultats sont qualitativement en accord avec les nôtres dans le cas du cobalt comme dans celui du nickel.

Tableau 4 Valeurs comparées des T_1 et des T_2 pour divers noyaux dans des métaux ferromagnétiques.

Ni^{61} dans Ni	parois	4 à 300°K	$T_1 \quad 3T_2$	Robert et Winter (1961)
Mn^{55} dans Ni	parois	77 et 200°K	$T_1 = 3T_2$	Salamon (1966)
	domaines	77 et 200°K	$T_1 = 2T_2$	
Mn^{55} dans Fe	domaines	4 à 100°K	$T_1 = 5T_2$	Kaplan et al. (1966)
Co^{59} dans Co	parois	300°K	$T_1 = 10T_2$	Portis and Gossard (1960)
	domaines	7°K	$T_1 = 110T_2$	Kaplan et al. (1968)
		77°K	$T_1 = 115T_2$	Shaw (1970)

c) Les explications proposées.

- Pour justifier le fait que $T_1 = 5T_2$ pour la relaxation des Mn^{55} dans le fer, on a invoqué l'anisotropie et le facteur d'augmentation par échange des susceptibilités χ_d (Kaplan et al. 1966).
- La relaxation transverse dans le cobalt a été expliquée théoriquement par les interactions de Suhl-Nakamura (Hone et al. 1969; Shaw 1970); il a été démontré expérimentalement que ces processus sont prédominants dans le T_2 du cobalt (Barak and Kaplan 1969).

Nous n'avons pas voulu faire une étude détaillée des T_2 et nous n'analyserons que la relaxation longitudinale des impuretés dans le nickel et le cobalt en liaison avec ce que l'on sait de la structure électronique de ces impuretés.

II.2. Relaxation des impuretés dans le nickel.

Les fig.4 à 9 montrent le comportement de $R = (\gamma^2 T_1 T)^{-1} 10^7$ en fonction du champ extérieur H pour les noyaux de Ru^{101}, Nb^{93}, Ir^{193}, Os^{189}, Re^{187} et Ta^{181} dans le nickel. Nous relevons dans le tableau 5 les valeurs des taux de relaxation à champ nul (R_o) et à saturation (R_H). A nos résultats, nous joignons ceux obtenus sur le Pd^{105} (Chornik 1971) et le Pt^{195} (Streever and Caplan 1972).

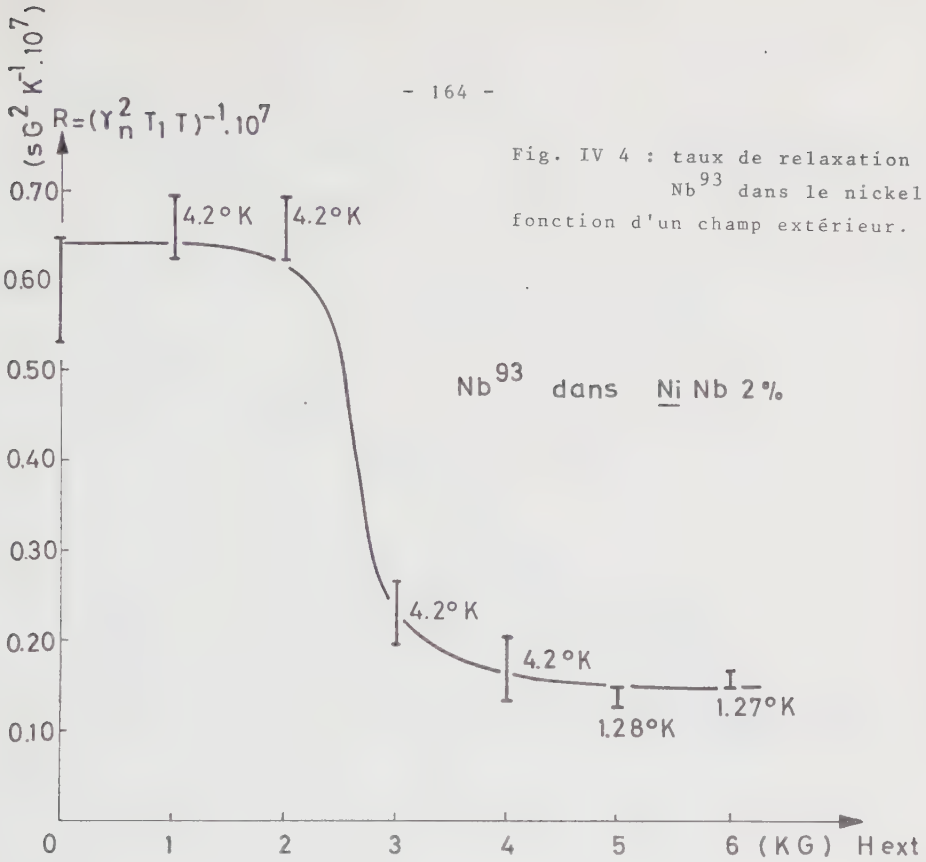


Fig. IV 4 : taux de relaxation de Nb^{93} dans le nickel en fonction d'un champ extérieur.

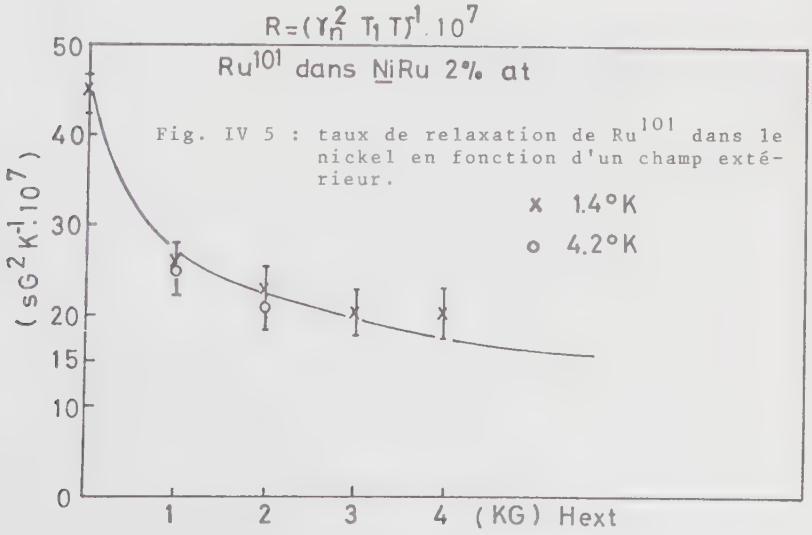


Fig. IV 5 : taux de relaxation de Ru^{101} dans le nickel en fonction d'un champ extérieur.

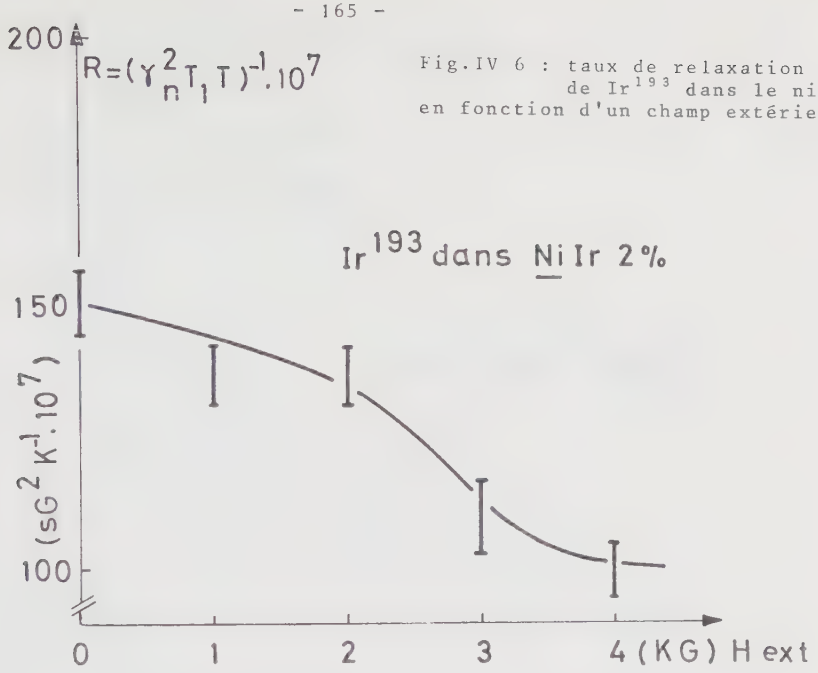


Fig.IV 6 : taux de relaxation de Ir^{193} dans le nickel en fonction d'un champ extérieur.

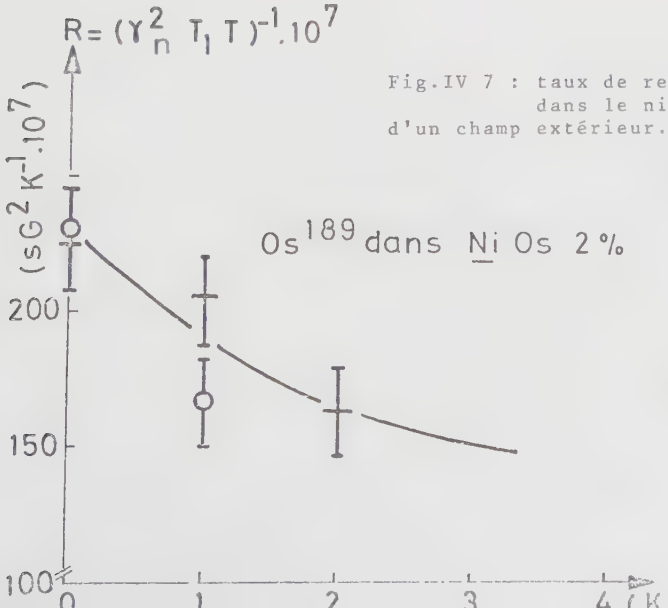


Fig.IV 7 : taux de relaxation de Os^{189} dans le nickel en fonction d'un champ extérieur.

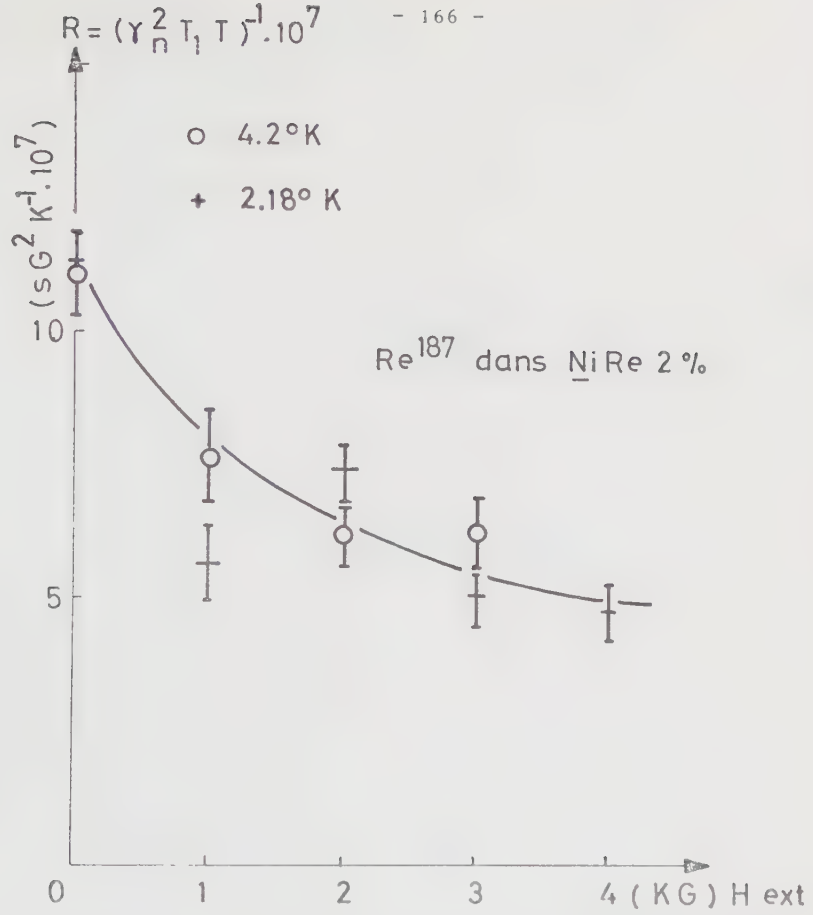


Fig.IV 8 : taux de relaxation de Re^{187} dans le nickel en fonction d'un champ extérieur.

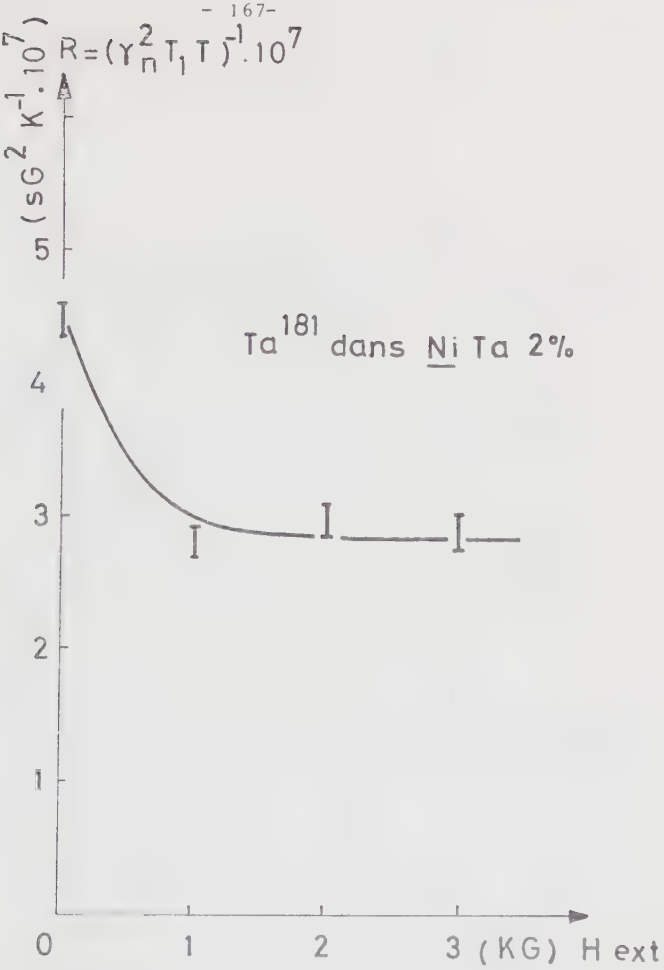


Fig.IV 9 : taux de relaxation de Ta^{181} dans le nickel en fonction d'un champ extérieur.

Tableau 5 Taux de relaxation à champ nul (R_o) et sous champ extérieur (R_H) d'impuretés des deuxième et troisième séries de transition dans le nickel.

Impuretés dans Ni	Nb^{99}	Mo	Tc	Ru^{101}	Rh^{103}	Pd^{109}
R_o	[illegible]			46		
R_H	[illegible]			15		3.4

Impuretés dans Ni	Ta^{181}	W^{183}	Re^{187}	Os^{189}	Ir^{193}	Pt^{195}
R_o	4.50		11	230	150	
R_H	2.80		[illegible]	120	100	7.20

Si on compare entre elles les valeurs de R_H dans chaque série de transition, il apparaît une augmentation manifeste des taux de relaxation du Ru^{101} et de l'Os^{189} par rapport à ceux des autres impuretés de leur série. Ces fortes valeurs de R_H mettent en évidence une forte densité d'états d↑ au niveau de Fermi sur le site de ces impuretés, comme cela sera analysé plus loin.

II.3. Relaxation des impuretés dans le cobalt .

Nous transcrivons les valeurs du taux de relaxation à champ nul R_o que nous avons mesurées en ajoutant les valeurs de R_o et R_H pour le Co^{59} dans le cobalt (Kaplan et al. 1968).

Tableau 6 Taux de relaxation à champ nul de quelques impuretés de transition dans le cobalt.

	Ir^{193}	Mo^{95}	Ru^{99}	Rh^{103}	V^{51}	Co^{59}
R_o	75	1.6	80	5.5	0.20	3
R_H						1

L'effet résonnant est visible, même à champ nul, sur le Ru^{99} dans le cobalt, qui présente un e.l.v. à moitié rempli au niveau de Fermi. Mais toute interprétation semi-quantitative de ces valeurs est impossible tant qu'on a pas mesuré la relaxation dans les domaines.

III.- Structure électronique des impuretés de transition dans le nickel d'après les mesures de temps de relaxation sur ces impuretés .

L'ordre de grandeur des valeurs de R_H que nous avons mesurées ou qui ont été publiées par ailleurs (Ni Co, Mn, Pd, Pt) sur les impuretés de transition dans le nickel suggère un classement de ces impuretés en deux groupes : Co, Mn, Pd et Pt, Nb et Ta d'une part, - Ru, Ir, Os, Re d'autre part. Ce classement rejoint celui imposé par d'autres données expérimentales (aimantation moyenne et propriétés de transport) : alliages sans

e.l.v. (Ni Co, Mn, Pd, Pt) ou avec e.l.v. complètement vide au niveau de Fermi (Ni Nb, Ta) d'une part - et alliages avec e.l.v à moitié (Ni Ru, Os) ou partiellement vide (Ni Ir, Re) au niveau de Fermi, d'autre part. Nous analyserons de façon détaillée les temps de relaxation des impuretés appartenant à ces deux catégories d'alliages.

III.1. Relaxation des impuretés sans e.l.v. ou avec e.l.v. complètement vide.

Dans les alliages sans e.l.v. (Ni Co, Mn, Pd, Pt), la charge déplacée dans les bandes $d_\uparrow$ est nulle ($Z_\uparrow = o$); les bandes $d_\uparrow$ sont pleines au niveau de Fermi ($n_{d\uparrow}(\varepsilon_F) = o$). Dans les alliages du type Ni Nb, Ta, la charge déplacée dans les bandes $d_\uparrow$ est maximale ($Z_\uparrow = -5$); la densité d'états $d_\uparrow$ doit donc être nulle au niveau de Fermi sur le site de l'impureté. Dans ces deux cas les contributions R_d et $R_{orb\uparrow}$ doivent donc être nulles. Si l'on suppose, en outre, que R_s et R_{dip} sont négligeables devant $R_{orb\downarrow}$, on obtient, comme dans le nickel pur, $R_H^i \simeq R_{orb\downarrow}^i$, et l'analyse des résultats de relaxation donne l'ordre de grandeur de la densité d'états $d_\downarrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté.

Les valeurs du rapport $\alpha_{exp}(n) = \frac{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, o)}{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ni)}$ déterminées à partir des taux de relaxation sont reportées dans le tableau 7. Nous expliquerons d'abord comment ces valeurs ont été obtenues. Puis nous présenterons les valeurs de ce même rapport $\alpha_{calc}(n)$ obtenues à partir des calculs théoriques sur la structure électronique des impuretés de la première série de transition dans le nickel . Enfin, nous comparerons les valeurs expérimentales et théoriques de $\alpha(n)$ pour le cobalt et le manganèse dans le nickel.

Impuretés dans le nickel	H^i_{orb}(met)(kG)	$R^i_H = (\gamma^2 T_1 T)^{-1} 10^7$	$\alpha_{exp}(n)$	$\alpha_{calc}(n)$	Références pour les valeurs de R^i_H
Co	480	0.13	$0.14 \lesssim \alpha \lesssim 0.22$	0.88	Streever and Caplan (1971) RMN
		1.5	$0.54 \lesssim \alpha \lesssim 0.73$		Streever and Caplan (1973)
		2.4	$0.69 \lesssim \alpha \lesssim 0.93$		Spanjaard et al.(1971) Orientation nucléaire
Mn	320	0.20	$0.20 \lesssim \alpha \lesssim 0.27$	0.12	Streever and Caplan (1971)
		2.9	$1.06 \lesssim \alpha \lesssim 1.42$		Streever and Caplan (1973)
Pd	660	3.4	$0.54 \lesssim \alpha \lesssim 0.74$		Chornik (1971)
Pt	1100	7.2	$0.44 \lesssim \alpha \lesssim 0.60$		Streever and Caplan (1972-1973)
Nb	285	0.15	$0.27 \lesssim \alpha \lesssim 0.37$		Présent travail
Ta	420	2.80	$0.77 \lesssim \alpha \lesssim 1$		

Tableau 7 Relaxation d'impuretés sans e.l.v. dans le nickel. Valeurs expérimentales (α_{exp}) et théoriques (α_{calc}) du rapport des densités d'états $d_\downarrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté et sur le site du nickel pur. (Les différentes valeurs expérimentales obtenues pour le cobalt et le manganèse dans le nickel seront discutées plus loin).

III.1.1 Détermination du rapport $\alpha_{exp}(n) = \frac{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, o)}{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ni)}$ à partir des mesures de taux de relaxation.

En admettant, comme pour le nickel, que la relaxation mesurée sur l'impureté est due uniquement aux processus orbitaux $d_\downarrow$, on peut écrire d'après la formule (IV 9):

$$\frac{R^i_H}{R^{Ni}_H} \simeq \frac{R^i_{orb\downarrow}}{R^{Ni}_{orb\downarrow}} = \alpha^2 . \left[\frac{H^i_{orb}(at)}{H^{Ni}_{orb}(at)} \right]^2 .$$

Le rapport α ne donne pas immédiatement le rapport des densités $d_\downarrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté et sur le nickel pur. On a en fait :

$$\alpha = \alpha(n) . \alpha(\xi) . \alpha(p_\downarrow)$$

avec

$$\alpha(n) = \frac{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, o)}{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ni)}$$

$$\alpha(p_\downarrow) = \left[\frac{p^i_\downarrow}{p^{Ni}_\downarrow} \right]^{1/2} , \quad \text{où} \quad p_\downarrow = \frac{2 f_\downarrow}{3} \left(2 - \frac{5}{3} f_\downarrow\right)$$

et $\alpha(\xi) = \frac{\xi^i_{orb}}{\xi^{Ni}_{orb}}$, avec les notations utilisées dans (IV 5).

La détermination exacte de $\alpha(n)$ nécessiterait donc la connaissance précise du rapport des champs orbitaux et du rapport des facteurs de réduction pour le nickel et pour l'impureté. Nous expliquons comment nous avons procédé.

a) Valeurs des champs orbitaux .

Les valeurs des champs orbitaux pour les impuretés (tableau 7) ont été déterminées à partir des valeurs calculées pour des atomes ou des ions libres en prenant $\xi^{i}_{orb} = 0.75$.

Pour tenir compte de l'incertitude sur les valeurs de H_{orb}(met) et de l'approximation faite en écrivant $R^{Ni}_{H} = R^{Ni}_{orb\downarrow}$, nous nous sommes donné deux valeurs extrêmes pour le nickel : $560kG \lesssim H^{Ni}_{orb}(met) \lesssim 765kG$. La première valeur est celle de la littérature (voir fig. IV 1), la seconde est celle obtenue en supposant R^{Ni}_{H} rigoureusement égal à $R^{Ni}_{orb\downarrow}$ et en faisant $\alpha(\xi)=1$. Ces deux valeurs de H^{Ni}_{orb}(met) déterminent les bornes de α_{exp} dans le tableau 7.
On utilise la valeur de R^{Ni}_{H} donnée par Chornik (1971) :

$$R^{Ni}_{H} = 8.4 \quad (s.G^{2}.K^{-1}).10^{7}$$

b) Valeurs des facteurs de réduction.

Nous supposons que pour le nickel et pour ces impuretés dans le nickel on a : $f = f_{\downarrow}$; d'où $p = p_{\downarrow}$, du fait que $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, o) \simeq n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, Ni) \simeq o$.

Il est possible de déterminer les valeurs de $\alpha(p_{\downarrow}) = \alpha(p)$ à partir d'un calcul de structures de bandes du nickel (Zornberg 1970) et d'un calcul de la structure électronique des impuretés de la première série de transition dans le nickel (Demangeat 1973).(voir tableau 8)
Pour les autres alliages (Ni Pd, Pt, Nb, Ta), nous avons pris $\alpha(p_{\downarrow}) = 1$.

III.1.2 Valeurs théoriques de $\alpha_{calc}(n)$ pour les impuretés de la première série de transition dans le nickel.

Il est intéressant de comparer les valeurs expérimentales de $\alpha_{exp}(n)$ avec les valeurs théoriques de $\alpha_{calc}(n)$. Malheureusement, on ne dispose de calculs de structure électronique des impuretés dans le nickel que pour les éléments de la première série de transition.

Nous avons porté dans le tableau 8 les valeurs de $\alpha(n)$ déterminées à partir d'un calcul de structure de bandes du nickel et de la structure électronique des alliages de nickel avec les métaux de la première série de transition (Demangeat 1973).

En effet, pour une représentation Γ du groupe des symétries cubiques, on a :

$$n_\Gamma(\varepsilon_F,o) = \frac{n_\Gamma(\varepsilon_F,Ni)}{\left\{1 - V_\downarrow(o)\ F_\Gamma(\varepsilon_F,Ni)\right\}^2 + \pi^2\ V_\downarrow^2(o) n_\Gamma^2(\varepsilon_F,Ni)}$$

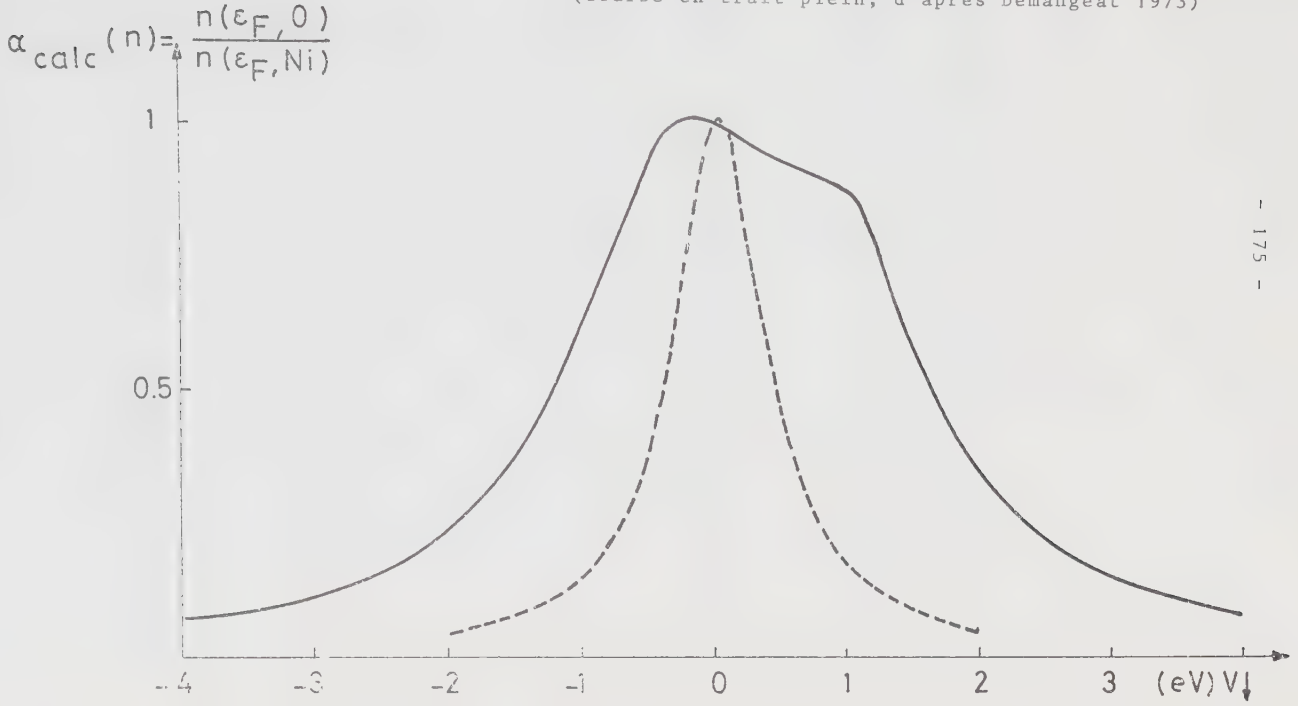
où $F_\Gamma(\varepsilon_F,Ni)$ est la transformée de Hilbert au niveau de Fermi de la fonction $n_\Gamma(\varepsilon,Ni)$ et $V_\downarrow(o)$, le potentiel perturbateur sur le site de l'impureté.

On aura donc pour une symétrie cubique;

$$n(\varepsilon_F,\ o) = 3n_{\Gamma'_{25}}(\varepsilon_F,o) + 2n_{\Gamma_{12}}(\varepsilon_F,o)$$

Nous avons tracé sur la fig.IV 10 la variation de $\alpha(n)$ en fonction de $V_\downarrow(o)$ pour des valeurs de $n_\Gamma(\varepsilon_F,Ni)$ et de $F_\Gamma(\varepsilon_F,Ni)$ déterminées dans deux modèles différents ($V_{sd} = o$ et $V_{sd} \neq o$) Les valeurs de $\alpha_{calc}(n)$ déterminées dans chaque modèle (Demangeat 1969-1973) sont assez voisines, sauf pour le chrome, où la

Fig.IV 10 : Variation de $\alpha(n) = \frac{n(\varepsilon_F, o)}{n(\varepsilon_F, Ni)}$ en fonction de $V_\downarrow$ en négligeant l'hybridation s-d dans la matrice (courbe en pointillé; d'après Demangeat et Gautier 1970) et en tenant compte de l'hybridation s-d dans la matrice (courbe en trait plein; d'après Demangeat 1973)



structure particulière de l'e.l.v. n'est bien décrite qu'en tenant compte de l'hybridation s-d dans la matrice. Les valeurs de $V_{\downarrow}(o)$ dans le tableau 8 ont été calculées dans un modèle traitant l'hybridation s-d dans la matrice et le couplage spin-orbite (Demangeat 1973)

Tableau 8 Impuretés de la première série de transition dans le nickel. Valeurs théoriques de $V_{\downarrow}(o)$, $\alpha_{calc}(n)$, f, p et $\alpha(p)$.

Impuretés dans le nickel	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni pur
$V_{\downarrow}(o)_{(eV)}$	1.20	0.18	3.40	2.50	0.95	
$\alpha_{calc}(n)$	0.77	0.97	0.12	0.22	0.88	
f	0.29	0.66	0.40	0.36	0.32	0.74
p	0.29	0.40	0.36	0.34	0.31	0.38
$\alpha_{calc}(p)$	0.87	1.02	0.97	0.94	0.90	

III.1.3 Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de $\alpha(n)$ pour le cobalt et le manganèse dans le nickel.

Pour ces deux impuretés, les valeurs théoriques de $\alpha(n)$

sont sensiblement les mêmes, quel que soit le modèle choisi.

Par contre, les valeurs expérimentales sont moins sûres (voir tableau 7). La relaxation du cobalt dans le nickel a été mesurée par orientation nucléaire (Spanjaard et al. 1971; Bacon et al. 1972) et par RMN. Streever et Caplan (1971, 1973) n'ont pas obtenu par RMN une relaxation exponentielle sur toute l'échelle des temps, même à 5.6kG. Des deux valeurs proposées pour R_H^{Co}, il semble qu'il faille retenir la plus grande, plus proche de la valeur obtenue par orientation nucléaire et donnant une valeur de $\alpha(n)$ très voisine de celle obtenue par le calcul théorique.

Des deux valeurs proposées pour R_H^{Mn} par ces mêmes auteurs, seule, par contre, la valeur la plus courte permet d'obtenir un rapport $\alpha(n)$ se rapprochant de celui déterminé par le calcul (voir tableau 7).

Les mesures par RMN de la relaxation du Co^{59} et du Mn^{55} dans le nickel n'aboutissent pas à des résultats très cohérents. Seule, la relaxation du cobalt dans le nickel déterminée par orientation nucléaire permet une comparaison satisfaisante avec le calcul théorique.

III.2. Relaxation des impuretés dans le nickel présentant des e.l.v. partiellement vides.

Dans les alliages tels que la charge déplacée dans les bandes $d_\uparrow$ par le potentiel perturbateur n'est pas nulle et est inférieure à -5, la densité d'états $d_\uparrow$ n'est pas nulle au niveau de Fermi sur le site de l'impureté. Les contributions R_d et $R_{d\uparrow}$ à la relaxation de l'impureté sont alors débloquées :

$$R_H^i \simeq R_d^i + R_{orb\uparrow}^i + R_{orb\downarrow}^i$$

L'analyse des taux de relaxation mesurés permet d'évaluer la densité d'états $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, o)$ et d'estimer l'ordre de grandeur de

l'occupation locale de l'e.l.v. Nous discutons d'abord les résultats obtenus sur la relaxation de Ru^{101} et Os^{189} dans le nickel, où l'analyse est simplifiée par le fait que le sommet ε_ℓ de l'e.l.v. est très proche du niveau de Fermi ε_F. Puis nous examinons les mesures faites sur l'Ir^{193} et le Re^{187} dans le nickel où ε_ℓ est plus éloigné de ε_F.

III.2.1. Relaxation du Ru^{101} et de l'Os^{189} dans le nickel.

Les valeurs de R_H^i sont particulièrement importantes pour ces impuretés dont on sait par les mesures d'aimantation et de phénomènes de transport qu'elles présentent un e.l.v. à moitié rempli au niveau de Fermi. Dans ces alliages, presque toute la charge déplacée par le potentiel perturbateur est dans les bandes $d_\uparrow (Z_\downarrow \simeq o)$. Les taux de relaxation fournissent une évaluation semi-quantitative du rapport β des densités d'états $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté. A partir de là, et grâce aux déterminations de la largeur 2Δ de l'e.l.v., il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de l'amplitude g(o), au site de l'impureté, des états localisés d.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 9, où en plus des valeurs de $\alpha(n)$, de $\beta = \dfrac{n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, o)}{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, o)}$ et de g(o), nous avons noté les valeurs de $Z_\downarrow$ (déterminées à l'aide des mesures d'aimantation et de la règle de Friedel), des champs H^i_{orb}(met) et H^i_d (références fig.IV 1), les valeurs de la demi-largeur Δ de l'e.l.v. et de la distance $\varepsilon_F - \varepsilon_\ell$ du centre de l'e.l.v. au niveau de Fermi (ces dernières valeurs sont empruntées à Cadeville et Roussel (1971), sauf celles du Ni Ir, que nous avons estimées de façon cohérente avec les mesures d'aimantation et de résistivité (Cf. Chap.II).

Tableau 9 Valeurs du rapport des densités d'états $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ au niveau de Fermi et de l'occupation de l'e.l.v. sur le site des impuretés de Ru, Os, Ir et Re dans le nickel.

Impuretés dans le nickel	R_H^i	$Z_\downarrow$	$\alpha(n)$	H_{orb}^i(met) (kG)	$-H_d^i$(kG)	$\beta = \frac{n_{d\uparrow}(\epsilon_F,o)}{n_{d\downarrow}(\epsilon_F,o)}$	Δ(eV)	$\epsilon_F - \epsilon_\ell$(eV)	g(o)
Ru	15	0.45	1	520	300	$1 \lesssim \beta \lesssim 1.6$	0.50	0	$0.4 \lesssim g(o) \lesssim 0.65$
Os	120	0.10	1	830	800	$2.1 \lesssim \beta \lesssim 3.1$	0.30	0.10	$0.56 \lesssim g(o) \lesssim 0.82$
Ir	100	-0.10	1	950	1200	$1.4 \lesssim \beta \lesssim 2.2$	0.30	0.25	$0.54 \lesssim g(o) \lesssim 0.84$
Re	4	1.50	0.3	700	600	$1.3 \lesssim \beta \lesssim 2$	0.50	-0.65	$0.4 \lesssim g(o) \lesssim 0.65$

Nous exposons comment ont été déterminées les valeurs de β et de $g(o)$ et nous en discutons le sens physique.

a) Densité d'états $d_\uparrow$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté.

Pour déterminer les valeurs de β, nous avons supposé que l'occupation des orbitales $\downarrow$ d'une symétrie donnée est la même pour le nickel et pour le site de l'impureté ($\alpha(p_\downarrow) = 1$.

Par ailleurs, l'écran étant pratiquement nul dans les bandes $d_\downarrow$ pour les Ni Ru et les Ni Os ($Z_\downarrow \simeq o$), nous avons pris $\alpha(n)$ égal à 1.

L'équation $R_H^i = R_{orb\uparrow}^i + R_d^i + R_{orb\downarrow}^i$ s'écrit alors :

$$\beta^2 . R_H^{Ni} . \left[\frac{H_{orb}^i}{H_{orb}^{Ni}} \right]^2 . \frac{p_\uparrow^i}{p_\downarrow^i} + \beta . R_H^{Ni} . \left[\frac{H_d^i}{H_{orb}^{Ni}} \right]^2 . \frac{q_{\uparrow\downarrow}^i}{p_\downarrow^i} + R_H^{Ni} . \left[\frac{H_{orb}^i}{H_{orb}^{Ni}} \right]^2 - R_H^i = 0$$

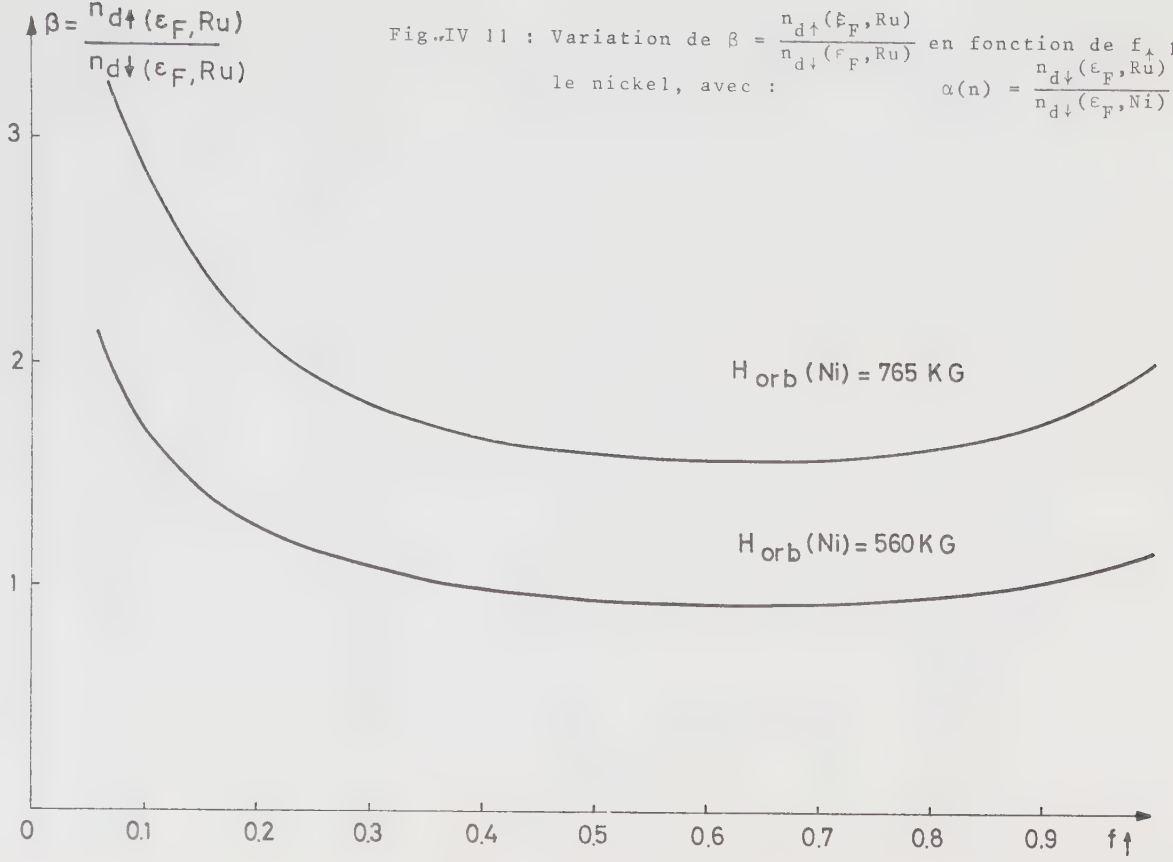
ou de façon plus simple :

$$\beta^2 \, H_{orb}^{i\,2} . \frac{p_\uparrow^i}{p_\downarrow^i} + \beta \, H_d^{i\,2} . \frac{q_{\uparrow\downarrow}^i}{p_\downarrow^i} + H_{orb}^{i\,2} - \frac{R_H^i}{R_H^{Ni}} . \left(H_{orb}^{Ni} \right)^2 = 0$$

avec $$q_{\uparrow\downarrow}^i = \frac{f_\uparrow^i f_\downarrow^i}{3} + \frac{(1 - f_\uparrow^i)(1 - f_\downarrow^i)}{2}$$

Si nous prenons $p_\downarrow^i = p_\downarrow^{Ni} = 0.38$, et $f_\downarrow^i = f_\downarrow^{Ni} = 0.80$, nous avons à résoudre une équation du second degré en β en fonction du paramètre $f_\uparrow^i$ (qu'il est plus difficile de déterminer avec précision a priori). En fait, les solutions β de l'équation sont peu sensibles à $f_\uparrow^i$ pour $0.3 \leqslant f_\uparrow^i \leqslant 0.9$, comme on le voit sur la figure IV 11, où nous avons tracé la variation de β en

Fig. IV 11 : Variation de $\beta = \frac{n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, Ru)}{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ru)}$ en fonction de $f_{\uparrow}$ pour Ru^{101} dans le nickel, avec : $\alpha(n) = \frac{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ru)}{n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ni)} = 1$



fonction de $f_{\uparrow}^{Ru}$ pour le Ru^{101} dans le nickel.

Nous avons donc résolu les équations en β en nous donnant pour $\frac{q_{\downarrow}^{i}}{p_{\downarrow}^{i}}$ une valeur moyenne de 0.50 (cette quantité varie linéairement entre 0.32 et 0.92 quand $f_{\uparrow}^{i}$ varie de 0 à 1 pour $f_{\downarrow}^{i}$ fixé à 0.80).

Comme dans le cas des alliages sans e.l.v., les bornes pour β sont déterminées par les deux valeurs extrêmes de H_{orb}^{Ni} : 560 et 765 kG.

Il est difficile d'apprécier exactement la précision des déterminations de β. On peut être certain tout au moins de l'ordre de grandeur : dans les alliages Ni Ru et Ni Os, la densité d'états $d_{\uparrow}$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté est au moins égale à la densité d'états $d_{\downarrow}$. Malheureusement, cet ordre de grandeur ne peut être confronté avec des calculs théoriques.

b) Occupation locale de l'e.l.v.

La connaissance de $n_{d\downarrow}(\varepsilon_F, Ni)$ permet de calculer immédiatement $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, o)$ à l'aide des valeurs de α(n) et de β. Or, dans une approximation lorentzienne, on a :

$$n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, o) = \frac{5}{\pi} \frac{\Delta g(o)}{\Delta^2 + (\varepsilon_F - \varepsilon_\ell)^2} ;$$

$g(o) \equiv |A(o)|^2$ a été défini (Int. I 12 p.27) comme la probabilité de présence d'un électron dans l'e.l.v. sur le site de l'impureté.

g(o) doit être inférieur à 1 par définition. ($\sum_{\lambda} g(\lambda) = 1$).

Si l'e.l.v. est loin du niveau de Fermi, il est localisé

(g(o) = 1). Si l'e.l.v. est centré sur le niveau de Fermi, g(o) est petit et l'état est étendu.

Les valeurs de g(o) obtenues pour Ru^{101} et Os^{189} dans Ni (tableau 9) attestent que l'e.l.v. est large, en accord avec les mesures de diffraction neutronique (Comly et al. 1968) et de RMN (Kubo et al. 1967).

III.2.2. Relaxation de l'Ir^{193} et du Re^{187} dans le nickel.

Les résultats obtenus sur l'Ir^{193} et le Re^{187} dans le nickel peuvent être analyés de la manière que nous avons exposée. En effet, pour ces deux alliages, on a $n_{d\uparrow}(\varepsilon_F, o) \neq 0$.

Cependant, l'analyse des résultats expérimentaux est plus hasardeuse :

- pour les Ni Re, $Z_{\downarrow} = +1.5$; on ne peut donc plus prendre $\alpha(n) = 1$, étant donné l'importance de l'écran dans la bande $d_{\downarrow}$ Nous avons utilisé la valeur $\alpha(n) = 0.3$, par analogie avec le cas des Ni Fe, pour lesquels $Z_{\downarrow} = 2$.
- pour les Ni Ir, les valeurs de Δ et de $\varepsilon_F - \varepsilon_\ell$ ne sont pas connues, mais seulement leur rapport

$$x = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_\ell}{\Delta}$$

(mesures d'aimantation et de résistivité, voir Chap.II).

Les valeurs choisies ne sont donc qu'une estimation raisonnable en comparaison avec les valeurs connues pour les autres alliages.

Les valeurs de β et de g(o) pour ces deux alliages n'ont donc été déterminées qu'à titre indicatif.

Conclusion

Les temps de relaxation à haut champ des impuretés de transition dans le nickel peuvent être interprétés de façon semi-quantitative en liaison avec la structure électronique de ces impuretés dans le nickel. L'accord obtenu entre les résultats et les données du calcul et des autres expériences est qualitativement satisfaisant pour les alliages sans e.l.v. comme pour les alliages présentant des e.l.v. Ces mesures mettent en évidence en particulier que la densité d'états $d_{\uparrow}$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté avec e.l.v. est au moins aussi grande que la densité $d_{\downarrow}$. D'autre part, elles confirment que l'e.l.v. est étendu.

La même analyse devrait être faite sur les taux de relaxation des impuretés de transition dans le cobalt. Par ailleurs les temps de relaxation transverses sur ces mêmes impuretés mériteraient une étude approfondie.

Ce travail sur la relaxation des impuretés dans un ferromagnétique fort sera complété par des mesures de susceptibilité à haut champ (Grenoble) et par des mesures de déplacement de Knight dans l'état ferromagnétique (Strasbourg).

CHAPITRE V

RESONANCE DU Gd DANS LE GADOLINIUM FERROMAGNETIQUE

CHAPITRE V

- RESONANCE DU Gd DANS LE GADOLINIUM FERROMAGNETIQUE -

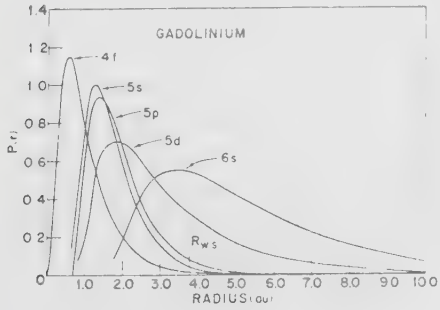
Introduction.

Propriétés du Gadolinium .

Le gadolinium est un ferromagnétique simple en-dessous d'une température de Curie de 293.2°K.(Nigh et coll. 1973). L'axe de facile aimantation varie avec la température de façon complexe : entre 240 et 293°K, l'aimantation est parallèle à l'axe hexagonal c ; en-dessous de 240°K, elle forme un cône (Corner et coll. 1962). Le champ d'anisotropie est faible : 1 Koe environ. (Corner et coll. 1962; Graham 1963).

L'aimantation à saturation mesurée à 4.2°K est de $7.55\mu_B$ par atome (Nigh et coll. 1963). On s'attendrait à une valeur de $7\mu_B$, due aux 7 électrons de la couche 4 f à moitié remplie. Le moment en excès de $0.55\mu_B$ est attribué habituellement à la polarisation des électrons de conduction.

Le gadolinium se comporte magnétiquement comme s'il contenait des ions Gd^{3+} dans des états $^8S_{7/2}$; les électrons 5d et 6s de l'atome libre forment la bande de conduction.



Extension radiale des couches 4f,5s,5p,5d et 6s dans l'atome de gadolinium. On a indiqué le rayon de Wigner-Seitz pour le gadolinium métallique (d'après Freeman et al. 1966)

Deux isotopes du gadolinium sont observables par RMN : le Gd^{155} (abondance naturelle 14.68 %) et le Gd^{157} (abondance naturelle 15.64 %). Les deux isotopes ont un spin 3/2 (Speck 1956). Diverses mesures de champs hyperfins ont été faites sur ces isotopes. Des mesures ENDOR sur les ions Gd^{3+} dans des monocristaux cubiques de CeO_2 et de ThO_2 (Hurrell 1965; Baker et coll. 1969) ont permis de déterminer les rapports gyromagnétiques : $\gamma/2\pi$ (155) = 1.30 et $\gamma/2\pi$ (157) = 1.71 Mc/10 kG ; le champ correspondant est de 323 kOe. On peut se fier à ces déterminations : les cristaux étudiés, de structure cubique, ne sont pas soumis à des champs quadrupolaires. D'autre part, par des mesures de résonance magnétique par jet atomique, Unsworth(1969) a obtenu pour les rapports gyromagnétiques : $\frac{\gamma(157)}{\gamma(155)} = 1.311$ et pour les moments quadrupolaires : $\frac{Q(157)}{Q(155)} = 1.065$,

Des mesures d'effet Mössbauer ont été faites sur divers isotopes du gadolinium. Les plus récentes, effectuées sur le Gd^{157} (Göring 1972), ont permis d'évaluer le champ interne du gadolinium métallique à -324 ± 11kOe. A partir de mesures de chaleur spécifique, on a estimé ce même champ à 380 ± 20kOe (Dreyfus et coll. 1967).

Des mesures de RMN sur le gadolinium ferromagnétique devraient permettre une détermination plus précise de la valeur du champ interne. A cet effet, nous avons mesuré à 4.2°K, par la méthode des échos de spin, le spectre de Gd^{155} et de Gd^{157} dans le gadolinium métallique. Ce même travail a été fait tout récemment, indépendamment du nôtre,(Seiwa et coll. 1973); nous comparerons les résultats obtenus avec les nôtres.

Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus. Puis, nous rappelons les formules donnant le spectre de résonance magnétique d'un noyau sous l'effet d'interactions électriques quadrupolaires. Nous exposons ensuite notre interprétation du spectre du gadolinium. Enfin, nous traitons brièvement des contributions au champ hyperfin dans le gadolinium.

I.- Résultats expérimentaux .

1.) Préparation de l'échantillon .

Des morceaux de gadolinium (FLUKA, pureté 3N) ont été fondus dans un creuset en alumine sous circulation d' argon purifié. Puis le lingot a été limé et la poudre a été recuite à 800°C pendant quelques minutes dans une ampoule de quartz scellée sous vide de 10^{-3}mm de mercure. L'échantillon a été refroidi lentement. La poudre a été analysée aux rayons X avant et après le recuit. Il s'avère que ce traitement thermique assure une bonne cristallisation.

Après le recuit, les grains de poudre sont oxydés en surface. Cette oxydation assure l'isolement des grains. Par ailleurs, cet oxyde n'introduit pas de raies parasites, puisque l'oxyde Gd_2O_3 est antiferromagnétique en-dessous de 1.6°K et est paramagnétique au-dessus (Child et al. 1967).

Les mesures ont été faites sur 0.5g environ de poudre Les grains ont un diamètre inférieur ou égal à 40µ.

2.) L'appareillage .

Les mesures ont été faites à 4.2°K par une méthode standard d'échos de spin. L'appareillage est le même que celui décrit précédemment. Au-dessus de 40 Mc/s nous avons utilisé un préamplificateur large bande Watkins - Johnson ; en-dessous de 40 Mc/s, nous nous sommes servi d'un préamplificateur fabriqué au laboratoire. L'intensité de 1'écho a été normalisée pour tenir compte des gains différents des préamplificateurs.

3.) Le spectre expérimental à champ nul .

La fig.1 présente le spectre expérimental à 4.2°K, sous champ extérieur nul, des noyaux de Gd^{155} et Gd^{157} dans le gadolinium. On a corrigé les intensités pour tenir compte de la dépendance en ω^2 du signal (provenant du facteur $\frac{\hbar\omega}{kT}$

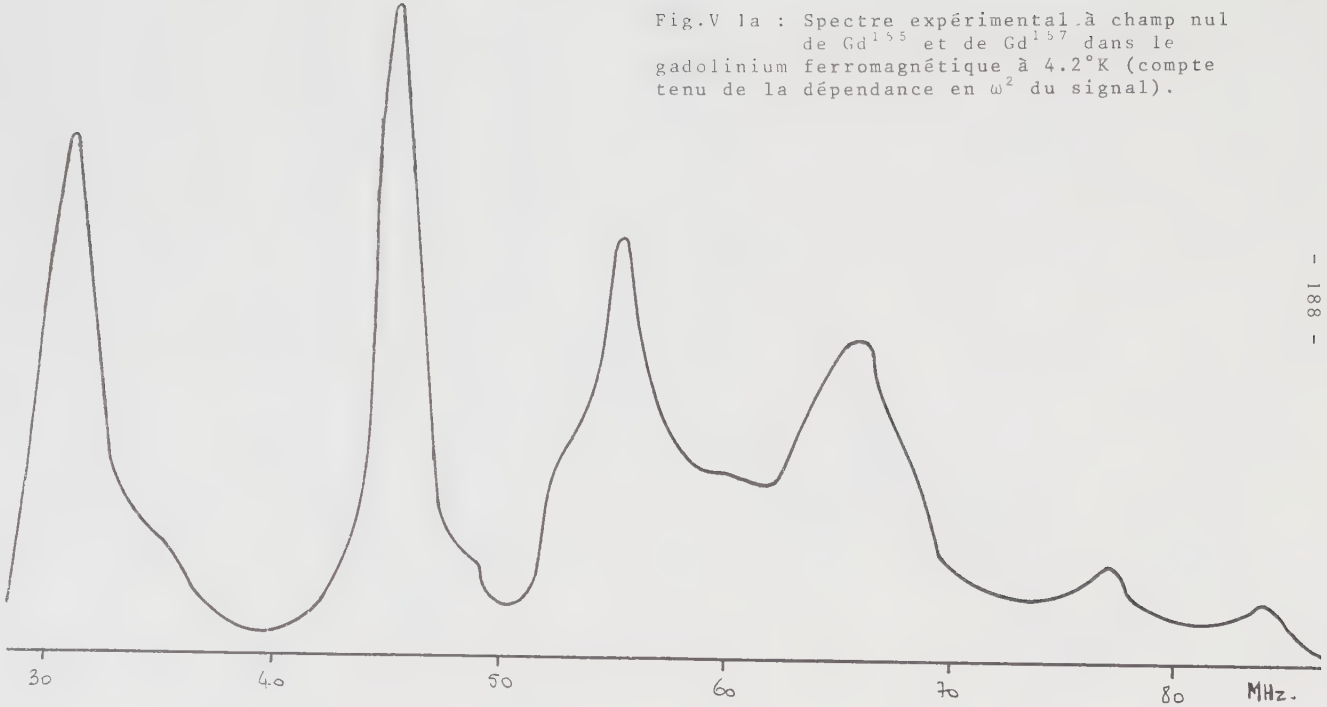


Fig.V 1a : Spectre expérimental à champ nul de Gd^{155} et de Gd^{157} dans le gadolinium ferromagnétique à 4.2°K (compte tenu de la dépendance en ω^2 du signal).

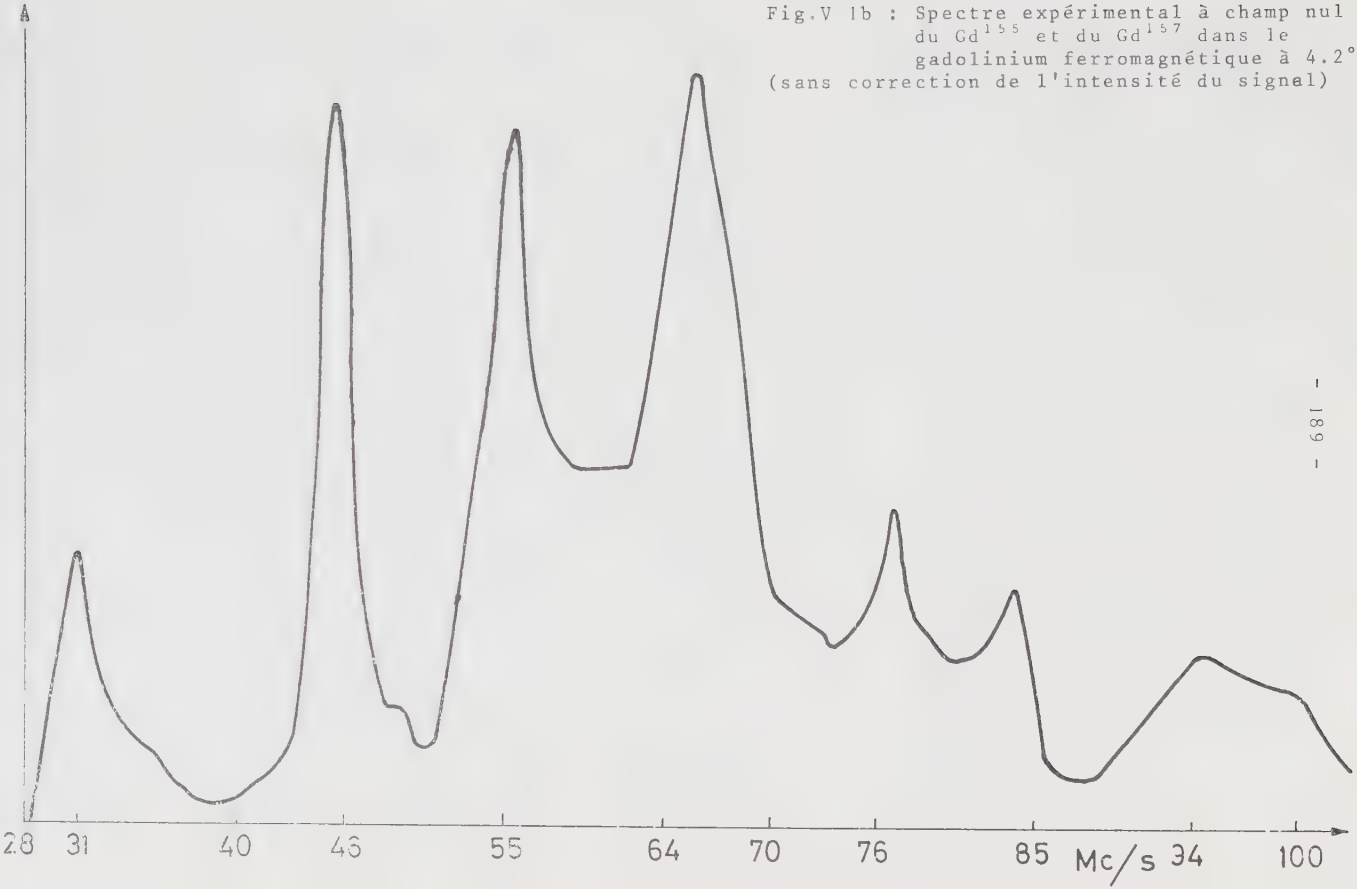


Fig.V 1b : Spectre expérimental à champ nul du Gd^{155} et du Gd^{157} dans le gadolinium ferromagnétique à 4.2°K (sans correction de l'intensité du signal)

et du signal induit $\frac{dM}{dt}$). Comme on ne peut séparer a priori les contributions des différents isotopes, nous n'avons pu normaliser le signal en le multipliant par le rapport des γ.

Nous avons observé du signal de façon continue de 29 à 105 Mc/s. Compte tenu des corrections en fonction de la fréquence, le spectre présente quatre pics importants à 31,46, 55.5 et 66 Mc/s et deux pics d'intensité beaucoup plus faible à 77 et 84 Mc/s. Il y a donc manifestement une levée de dégénérescence entre les différents niveaux d'énergie des deux isotopes de spin 3/2 sous l'action d'effets quadrupolaires importants. Nous présenterons plus loin notre analyse détaillée du spectre.

4.) Influence d'un champ magnétique extérieur .

Le champ de radiofréquence H_1 utilisé est d'environ 10 Gauss tournants avec une largeur d'impulsion τ de l'ordre de 1 µs, ce qui correspond à un coefficient d'augmentation $\eta = 300$ en champ nul. Le signal observé doit donc être celui des domaines pour lequel $\eta = \frac{H_{int}}{H_{ext}+H_A}$ (voir Robert 1962) où H_A est de l'ordre du champ d'anisotropie (environ 1kOe), et H_{int} est de 350kOe environ. Pour un champ extérieur nul, on obtient $\eta = 350$, valeur très voisine de la valeur expérimentale

Sur la fig.2, nous avons porté l'inverse de l'intensité du signal en fonction du champ extérieur. On vérifie que l'intensité du signal varie en $\frac{1}{H_{ext}+H_A}$, avec H_A de l'ordre de 1kG.

Les raies ne sont pas déplacées de façon appréciable pour des champs extérieurs de 1 à 6 kG, étant donné le faible rapport gyromagnétique des noyaux de gadolinium.

5.) Influence de la cristallisation .

Sur une poudre non recuite, les raies à 56 et 66Mc/s sont mal résolues (voir fig.3), bien que leur position ne soit pas modifiée de façon sensible. Ceci expliquerait les différences entre les intensités et les largeurs de raies de notre spectre et de celui publié par Seiwa et al. (1973).

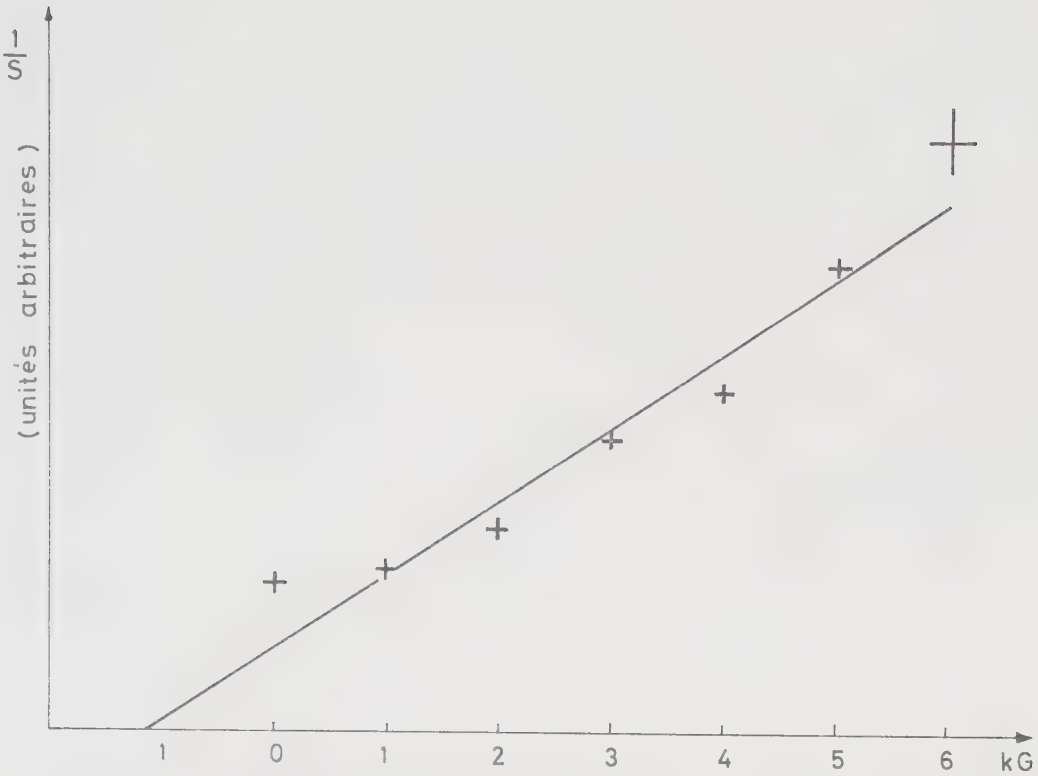


Fig.\ 2 : Inverse de l'intensité du signal en fonction du champ extérieur
(ν = 66 Mhz)

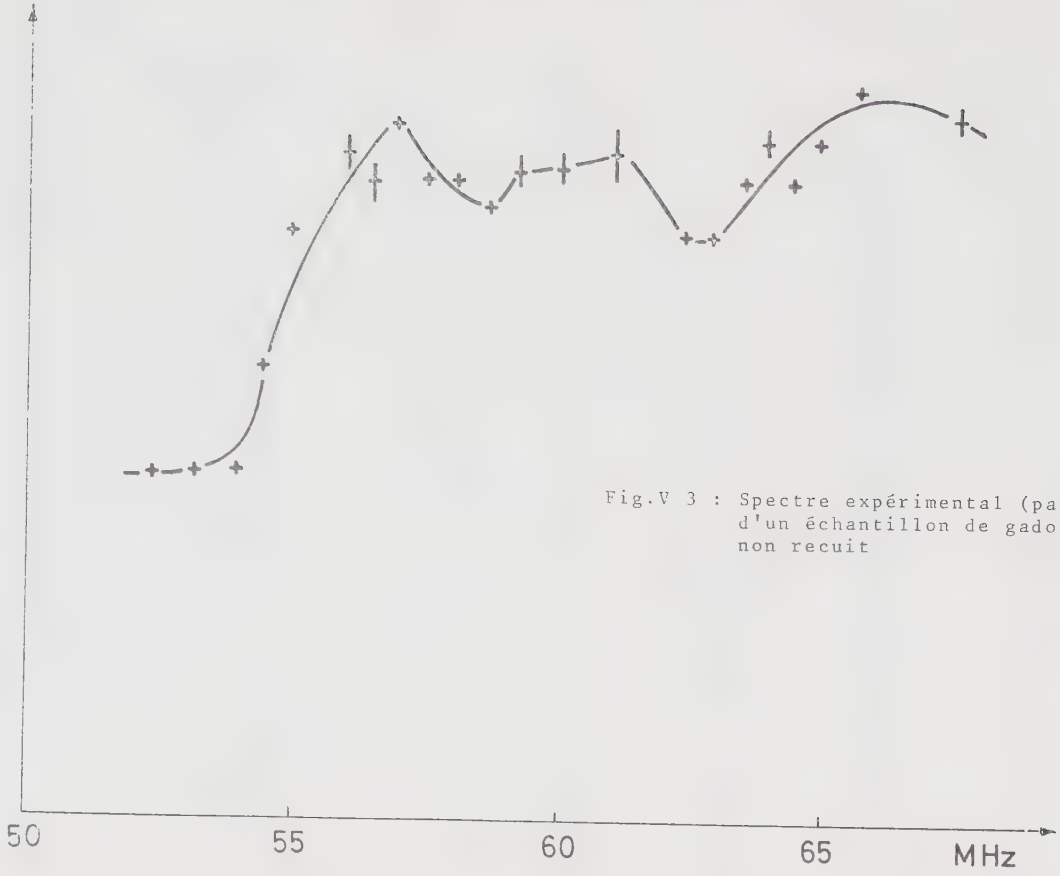


Fig.V 3 : Spectre expérimental (partiel) d'un échantillon de gadolinium non recuit

Nos raies ont une largeur à mi-hauteur d'environ 3 Mc/s, sauf celle à 66 Mc/s qui a une largeur double.

Avant d'exposer notre interprétation, nous rappelons les effets en résonance des interactions électriques quadrupolaires.

II.- Spectre de résonance d'un spin nucléaire pourvu d'un moment quadrupolaire.

L'Hamiltonien d'un spin nucléaire soumis à un champ H et pourvu d'un moment quadrupolaire Q peut s'écrire : (voir Cohen and Reif 1957 et Abragam 1962)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_Q \quad ,$$

où $\mathcal{H}_Q$ est l'Hamiltonien quadrupolaire et $\mathcal{H}_L$, l'Hamiltonien Zeeman

$\mathcal{H}_L = -\gamma\hbar \vec{H}.\vec{I} = -\gamma\hbar H I_z$ en choisissant l'axe de quantification Oz parallèle à $\vec{H}$;

$\langle m \mid \mathcal{H}_L \mid m \rangle = -h\nu_L m$, où ν_L est la fréquence de Larmor,

$\nu_L = \frac{\gamma H}{2\pi}$.

Dans le cas où l'environnement du noyau a la symétrie axiale autour de l'axe OZ (le réseau du gadolinium est hexagonal), $\mathcal{H}_Q$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I(I+1)\right]$$

On peut prendre l'axe OZ du gradient quadrupolaire dans le plan xoz. Soit θ, l'angle (Oz, OZ). On a : $I_Z = I_z\cos\theta + I_z\sin\theta$. D'où :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\left[3Iz^2 - I(I+1)\right] + \frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\left[Iz(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)Iz\right] + \frac{3}{4}\sin^2\theta\,(I_+^2 + I_-^2)\right\}$$

avec $I_\pm = Ix \pm i\,Iy$. (5.1)

L'expression de $\mathcal{H}_Q$ a été écrite de façon à mettre en évidence les éléments de matrice diagonaux ($\Delta m = 0$) et non diagonaux ($\Delta m = \pm 1, \pm 2$).
On aura donc les états propres et les valeurs propres de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ en résolvant une équation séculaire de degré $2I + 1$, soit 4 dans notre cas.

A chaque angle θ correspond une fréquence $\nu(\theta)$. Dans une poudre faite d'un grand nombre de cristallites orientées au hasard, on obtient une distribution continue des fréquences. Pour des commodités d'écriture, on exprime habituellement les fréquences en fonction de $\mu = \cos\theta$. La probabilité $P(\mu)$ d'obtenir une valeur donnée de $\cos\theta$ est telle que

$$P(\mu)\left|d\mu\right| = P(\theta)\, d\theta = \frac{2\pi \sin\theta\, d\theta}{4\pi} = \frac{1}{2}\sin\theta\, d\theta = \frac{1}{2}\left|d\mu\right|$$

La densité de spectre pour les fréquences de transitions entre les états $|m\rangle$ et $|m-1\rangle$ est $g_m(\nu) = 2P(\mu)\left|\frac{d\mu}{d\nu}\right| = \left|\frac{d\mu}{d\nu}\right|$ où le facteur 2 tient compte du fait que $+\mu$ et $-\mu$ correspondent à la même fréquence. On obtiendra donc des pics de densité de spectre pour les zéros de la fonction $\frac{d\nu}{d\mu}$. La position de la raie est alors stationnaire pour les valeurs correspondantes de l'angle θ.

Dans la plupart des métaux, l'énergie Zeeman du spin nucléaire est grande par rapport à son énergie quadrupolaire et on peut traiter $\mathcal{H}_Q$ comme une perturbation. En appliquant à l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ la théorie des perturbations jusqu'au troisième ordre, la fréquence de transition entre les états $|m\rangle$ et $|m-1\rangle$, définie par $\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h}$, s'écrit pour un noyau de spin 3/2:
(voir Amamou et al. 1972)

.../...

$$\nu_m(\mu) = \nu_L \pm \frac{\nu_Q}{4}(2m-1)(3\mu^2-1) + \frac{\nu_Q^2}{32\nu_L}(-6m^2+6m+9/2)(1-\mu^2)^2$$

$$- \frac{\nu_Q^2}{8\nu_L}(-24m^2+24m+6)\mu^2(1-\mu^2)$$

$$\mp \frac{\nu_Q^3}{32\nu_L^2}(2m-1)(-40m^2+40m+18)\mu^2(1-\mu^2)(3\mu^2-1)$$

$$\mp \frac{\nu_Q^3}{64\nu_L^2}(2m-1)\left[5m(m-1)+\frac{21}{4}\right](1-\mu^2)^2(3\mu^2-1)$$

$$\pm \frac{3\nu_Q^3}{32\nu_L^2}(2m-1)\left[-20m(m-1)+15\right]\mu^2(1-\mu^2)^2 \qquad (5.2)$$

avec $\nu_Q = \frac{e^2qQ}{2h}$; $\nu_L = \frac{\gamma Ho}{2\pi}$, où Ho désigne ici le champ magnétique interne; $\mu = \cos\theta$.

Le choix entre les signes $\pm$ se fait selon le signe de Q. On verra que dans le cas de Gd^{155} et de Gd^{157}, ν_L et ν_Q sont du même ordre de grandeur; il nous faudra donc vérifier si le traitement en perturbations est légitime.

La fonction de densité de spectre $g_{3/2}(\nu)$ pour les transitions $|\pm 3/2\rangle \longleftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ n'a qu'un seul pôle pour $\mu = 0$. Il y a donc un maximum unique de densité de spectre pour la fréquence $\nu_m(\mu = 0)$:

$$\nu_{3/2} = \nu_L \mp \frac{\nu_Q}{2} \pm \frac{3}{64}\frac{\nu_Q^3}{\nu_L^2} \qquad (5.3)$$

$$\nu_{-1/2} = \nu_L \pm \frac{\nu_Q}{2} \mp \frac{3}{64}\frac{\nu_Q^3}{\nu_L^2} \qquad (5.4)$$

Par contre la fonction $g_{1/2}(\nu)$ dont l'expression est dérivée des formules (5.2) :

$$g_{1/2}(\nu) = \left[\frac{3\nu_Q^2}{4\nu_L}\mu(5-9\mu^2)\right]^{-1}$$

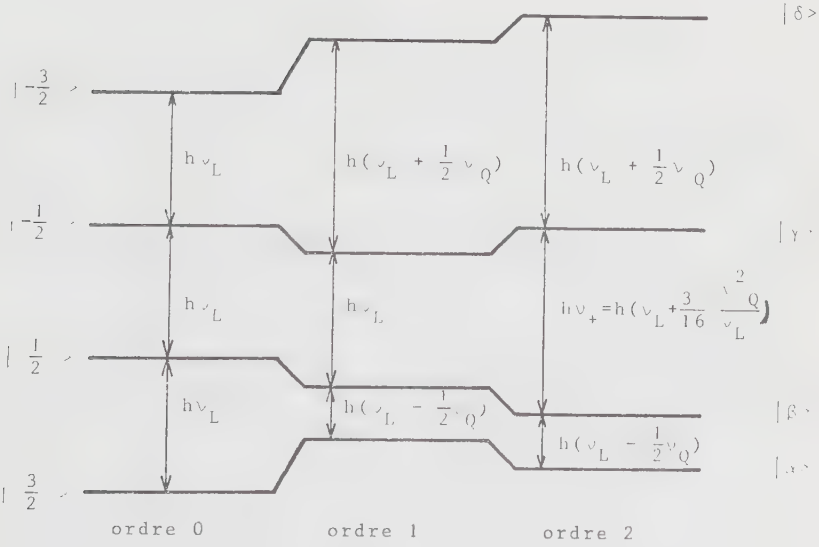
a deux pôles pour $\mu = 0$ et $\mu = \pm\frac{\sqrt{5}}{3}$

Les transitions $\left|1/2\right\rangle \longleftrightarrow \left|-1/2\right\rangle$ donneront donc naissance à deux maxima :

$$\nu_+(\mu = 0) = \nu_L + \frac{3}{16}\,\frac{\nu_Q^2}{\nu_L} \qquad (5.5)$$

$$\nu_-(\mu = \pm\frac{\sqrt{5}}{3}) = \nu_L - \frac{1}{3}\,\frac{\nu_Q^2}{\nu_L} \qquad (5.6)$$

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que les transitions $\Delta m = 1$ entre les états $|m\rangle$ et $|m-1\rangle$ supposés purs. En fait, les états $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, $|\gamma\rangle$, $|\delta\rangle$ sont mélangés.



Déplacement des niveaux d'énergie d'un spin nucléaire $\frac{3}{2}$ sous l'effet d'un moment quadrupolaire dans le cas particulier $\mu = \frac{\pi}{2}$.

En développant en perturbation au 1er ordre (voir en appendice les éléments de matrice de $\mathcal{H}$ pour I = 3/2), on peut écrire ces états sous la forme :

$$|\alpha> = |3/2> + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\cos\theta\,\frac{\nu_Q}{\nu_L}\,|1/2> + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta\,\frac{\nu_Q}{4\nu_L}\,|-1/2>$$

$$|\beta> = |1/2> + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\cos\theta\,\frac{\nu_Q}{\nu_L}\,|3/2> + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta\,\frac{\nu_Q}{4\nu_L}\,|-3/2>$$

$$|\gamma> = |-1/2> + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta\,\frac{\nu_Q}{4\nu_L}\,|3/2> - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\cos\theta\,\frac{\nu_Q}{\nu_L}\,|-3/2>$$

$$|\delta> = |-3/2> + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta\,\frac{\nu_Q}{4\nu_L}\,|1/2> - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\cos\theta\,\frac{\nu_Q}{\nu_L}\,|-1/2> \qquad (5.7)$$

Les éléments de matrice de $H_1 \cos\omega t$ entre $|\alpha>$ et $|\gamma>$, entre $|\beta>$ et $|\delta>$ et entre $|\alpha>$ et $|\delta>$ ne sont donc pas nuls. La probabilité des transitions $|\alpha> \longleftrightarrow |\gamma>$ et $|\beta> \longleftrightarrow |\delta>$ par rapport à la probabilité de la transition $|1/2> \longleftrightarrow |-1/2>$ est proportionnelle à $\frac{3}{4}\sin^2\theta\cos^2\theta\,\frac{\nu_Q^2}{\nu_L^2}$. On verra que dans notre cas cette probabilité relative n'est pas négligeable. L'intensité des transitions $|\alpha> \longleftrightarrow |\delta>$ est beaucoup plus faible.

Pour que des raies correspondant aux transitions $|\alpha> \longleftrightarrow |\gamma>$ ou $|\beta> \longleftrightarrow |\delta>$ soient effectivement observables, il faut toutefois que la densité de spectre ait un pôle. La fréquence des transitions $|\alpha> \longleftrightarrow |\gamma>$ s'écrit au 2ème ordre :

$$\nu_{\alpha\gamma} = 2\nu_L + \frac{\nu_Q}{2}(3\mu^2 - 1) - \frac{3}{16}\frac{\nu_Q^2}{\nu_L}(1 - \mu^2)(9\mu^2 - 1).$$

La densité spectrale s'en déduit :

$$\left(g_{\alpha\gamma}(\nu)\right)^{-1} = \frac{3\nu_Q}{2}\left[1 - \frac{\nu_Q}{4\nu_L}(5 - 9\mu^2)\right].$$

La fonction $g_{\alpha\gamma}(\nu)$ aura un pôle pour $\mu^2 = \frac{5}{9} - \frac{4\nu_L}{9\nu_Q}$ (5.8)

(le pôle $\mu = 0$ donne une probabilité de transition nulle).

- De même la transition $|\beta> \leftrightarrow |\delta>$ a une fréquence :

$$\nu_{\beta\delta} = 2\nu_L - \frac{\nu_Q}{2}(3\mu^2 - 1) - \frac{3}{16}\frac{\nu_Q^2}{\nu_L}(1 - \mu^2)(9\mu^2 - 1)$$

Sa densité spectrale est :

$$\left(g_{\beta\delta}(\nu)\right)^{-1} = \frac{3\nu_Q}{2}\left[-1 - \frac{\nu_Q}{4\nu_L}(5 - 9\mu^2)\right]\mu$$

dont le pôle est : $\mu^2 = \frac{5}{9} + \frac{4\nu_L}{9\nu_Q}$

Nous aurons à discuter plus loin des possibilités concrètes d'apparition de telles raies.

III.- Interprétation du spectre de Gd^{155} et de Gd^{157} dans le gadolinium.

Nous exposons d'abord notre spectre théorique en expliquant la façon dont nous l'avons obtenu. Puis nous le justifions et nous le comparons aux autres résultats publiés.

A.- Calcul du spectre théorique de Gd^{155} et de Gd^{157} dans le gadolinium.

Nous expliquons d'abord comment nous avons déterminé les valeurs de ν_L et de ν_Q pour les deux isotopes. Puis nous présentons les valeurs calculées pour les différentes raies correspondant aux transitions entre états supposés purs. Enfin, à propos d'une raie observée à 77 MHz, nous discutons des possibilités d'apparition de raies provenant de transitions entre états mélangés.

1.) Détermination des valeurs de ν_L et de ν_Q.

Nous observons expérimentalement (Fig.1) quatre raies très intenses que nous attribuons aux transitions $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ dédoublées au second ordre pour les deux isotopes. Cette interprétation est la seule possible si l'on tient compte des intensités relatives des raies dues aux transitions $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ et aux transitions $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$

Notre analyse suppose que le spectre de poudre dont nous avons rappelé les formules théoriques décrit correctement le spectre RMN à champ extérieur nul du gadolinium ferromagnétique. Cette hypothèse, justifiée a posteriori par notre interprétation, est raisonnable du fait de la faible anisotropie cristalline du gadolinium. Par contre, les expériences de RMN dans le terbium (Sano et Itoh 1972) et dans le dysprosium (Sano et al.1970), où le champ d'anisotropie est très grand, n'ont pas mis en évidence de dédoublement au second ordre de la raie centrale, bien que le rapport $\frac{\nu_Q}{\nu_L}$ soit important ($\frac{\nu_Q}{\nu_L}$ = 0.44 pour le Tb^{159}, de spin 3/2).

A partir des valeurs de ν_+ et de ν_- pour chaque isotope, on peut déterminer les valeurs de ν_L et de ν_Q à l'aide des deux équations (5.5) et (5.6). Les valeurs connues par ailleurs, des rapports des ν_L et des ν_Q pour les deux isotopes imposent d'attribuer au Gd^{155} les pics à 31 et à 46 Mc/s et au Gd^{157} les pics à 55.5 et à 66 Mc/s.

Mais les valeurs de ν_+ et de ν_- données par les formules (5.5) et (5.6) sont des valeurs théoriques. Les valeurs expérimentales ν_{+o} et ν_{-o} en diffèrent du fait de l'élargissement des raies observées par la méthode des échos de spin.

On a, en fait, $\nu_+ > \nu_{+o}$ et $\nu_- < \nu_{-o}$. Il est difficile d'apprécier a priori la grandeur exacte de l'écart $|\nu_{\pm} - \nu_{\pm o}|$. Il est raisonnable de penser que cet écart ne doit pas dépasser la demi-largeur de la raie, c'est-à-dire 1.5 Mc/s environ.

Nous avons résolu cette indétermination en nous donnant des couples de valeurs pour ν_+ et ν_- tels que nous retrouvions les rapports connus des moments magnétiques et des moments quadrupolaires électriques (Unsworth 1969). L'écart entre les valeurs théoriques de ν_+ et de ν_- et les pics observés expérimentalement est raisonnable compte tenu du fait que les sommets des pics sont déterminés avec une précision de ± 0.5 Mc/s.

2.) Calcul des raies de Gd^{155} et de Gd^{157} pour les transitions entre états supposés purs.

A partir des valeurs de ν_L et de ν_Q nous avons calculé les positions des raies $\nu_{-1/2}$ et $\nu_{3/2}$ pour chaque isotope en utilisant les formules (5.3) et (5.4) (avec $Q > 0$).

Nous regroupons dans le tableau I les valeurs du spectre théorique ainsi obtenu pour le Gd^{155} et le Gd^{157}. Nous présentons en regard les résultats de l'analyse de Seiwa et al.(1973) que nous discutons plus loin.

TABLEAU I

Spectre théorique du Gd^{155} et du Gd^{157} dans le gadolinium

($H_{ext}=0$)

Notre interprétation (4.2°K)		Interprétation de Seiwa et al. (1.6°K)	
Gd^{155} (MHz)	Gd^{157}	Gd^{155}	Gd^{157}
$\nu_L=46.6\pm1$	$\nu_L=61.1\pm1$	$\nu_L=49.1$	$\nu_L=66.4\pm1.5$
$\nu_Q=49.6\pm2$	$\nu_Q=52.8\pm2$	$\nu_Q=37.3$	$\nu_Q=39.7\pm2$
$\nu_{-\frac{1}{2}}=68.8$	$\nu_{-\frac{1}{2}}=85.6$ ($\nu_{-\frac{1}{2}o}=84$)	$\nu_{-\frac{1}{2}}=66.7$	$\nu_{-\frac{1}{2}}=83.5$
$\nu_+=56.5$ ($\nu_{+o}=55.5$)	$\nu_+=69.6$ ($\nu_{+o}=66$)	$\nu_+=54.4$	$\nu_+=69$
$\nu_-=29$ ($\nu_{-o}=31$)	$\nu_-=45.8$ ($\nu_{-o}=45.5$)	($\nu_-=39.7$)	($\nu_-=56.2$)
($\nu_{\frac{3}{2}}=24.4$)	$\nu_{\frac{3}{2}}=36.5$	$\nu_{\frac{3}{2}}=31.5$	$\nu_{\frac{3}{2}}=45.2$

Les pics $\nu_{3/2}(157)$ et $\nu_{-1/2}(155)$ n'apparaissent pas sur le spectre expérimental : ils sont englobés dans les épaulements des raies $\nu_-(155)$ et $\nu_+(157)$ (respectivement). Nous n'avons pas observé de raie vers 25 MHz correspondant à $\nu_{3/2}(155)$. Compte tenu de la dépendance de l'intensité du signal en fonction de ω^2, cette raie doit être, en effet, douze fois moins intense que la raie observée à 84 MHz.

3.) Interprétation de la raie expérimentale à 77 MHz.

La raie observée à 77 MHz ne correspond à aucune des raies calculées du tableau 1. Cette raie peut être due à des transitions $|\alpha> \longleftrightarrow |\gamma>$ (selon les notations employées plus haut) pour l'isotope 155 . En effet, nous avons vu que la fonction de densité de spectre $g_{\alpha\gamma}(\nu)$ peut avoir un pôle pour $\mu^2 = \frac{5}{9} - \frac{4\nu_L}{9\nu_Q}$ cf. (5.8), soit $\mu^2 = 0.14$ pour l'isotope 155. Pour l'orientation correspondante, il existe donc une raie dont la position est stationnaire. En calculant au second ordre, cette raie apparaîtrait à 76.6 MHz. Bien que la valeur de μ^2 correspondant au maximun de densité de spectre ait été déterminée à partir des formules du second ordre, on peut évaluer la correction du 3ème ordre; elle ramène la raie à 75 MHz.

L'intensité relative de cette raie par rapport à celle due aux transitions $|1/2> \longleftrightarrow |-1/2>$ doit être égale à $\frac{3}{4} \sin^2\theta \cos^2\theta \frac{\nu_Q^2}{\nu_L^2}$, soit $\frac{1}{12}$; ce qui est bien l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement.

Pour les transitions $|\beta> \longleftrightarrow |\delta>$ (155), la raie serait stationnaire pour $\mu^2 = 0.97$, mais son intensité serait cinq fois plus faible que celle de la raie précédente.

Pour l'isotope 157, il ne semble pas que l'on puisse observer de raie analogue. En effet, la fonction de densité de spectre $g_{\alpha\gamma}(\nu)$ aurait un pôle pour $\mu^2 = 0.04$, ce qui donnerait une raie d'intensité très faible ($\frac{1}{50}$ de l'intensité de la raie $|1/2> \longleftrightarrow |-1/2>$) située à 104 Mc/s. La fonction $g_{\beta\delta}(\nu)$ n'a pas de pôle ($\mu^2 > 1$).

B.- Justification de notre interprétation.

Nous vérifions tout d'abord que le développement en perturbation au 3ème ordre (5.2) converge dans le cas où $\nu_Q \simeq \nu_L$. Puis, nous étudions l'influence de l'écart $|\nu_{+c} - \nu_{\pm}|$ sur la détermination des valeurs de ν_L et de ν_Q. Enfin, nous comparons nos résultats avec ceux publiés par ailleurs.

1.) Convergence du développement au 3ème ordre.

Il est aisé de s'assurer de la convergence du développement au 3ème ordre dans notre cas où $\nu_Q \simeq \nu_L$. En effet, pour l'orientation $\theta = \pi/2$ (qui donne naissance aux raies ν_+, $\nu_{3/2}$ et $\nu_{-1/2}$), la résolution exacte de l'équation séculaire est triviale (voir le déterminant en appendice).
En prenant les valeurs de ν_L et ν_Q déterminées par le développement en perturbation, on obtient pour les deux isotopes :

Gd^{155} (MHz)	Gd^{157}
$\nu_{-\frac{1}{2}} = 69$	$\nu_{-\frac{1}{2}} = 85.8$
$\nu_+ = 56.6$	$\nu_+ = 69.7$
$\nu_{\frac{3}{2}} = 24.2$	$\nu_{\frac{3}{2}} = 36.4$

Ces valeurs diffèrent de celles du tableau 1 de moins que 1%.

2.) Influence de l'écart $|\nu_{\pm o} - \nu_{\pm}|$ sur la détermination des valeurs de ν_L et de ν_Q.

Si l'on prend $\nu_{\pm o} = \nu_{\pm}$, on aboutit au spectre théorique suivant :

Gd^{155} (MHz)	Gd^{157}
ν_L = 46.7	ν_L = 58.4
ν_Q = 46.8	ν_Q = 48.5
$\nu_{-\frac{1}{2}}$ = 67.9	$\nu_{-\frac{1}{2}}$ = 81.1
ν_+ = 52.5	ν_+ = 66
ν_- = 31	ν_- = 45
$\nu_{+\frac{3}{2}}$ = 25.5	$\nu_{+\frac{3}{2}}$ = 35.8

On obtient alors un rapport des moments magnétiques de 1.25 au lieu de 1.31, ce qui ferait une anomalie isotopique de champ hyperfin de 4.5%, alors que les mesures ENDOR (Baker et al. 1969) faites sur les mêmes isotopes à l'état ionique ont montré que cette anomalie est infime sinon nulle. Le rapport des moments quadrupolaires $\frac{\nu_{Q(157)}}{\nu_{Q(155)}}$ vaut alors 1.036, alors que les mesures d'Unsworth (1969) ont permis de l'évaluer à 1.065. En outre, l'accord entre la valeur calculée et la valeur expérimentale pour la raie $\nu_{-\frac{1}{2}}(157)$ devient moins satisfaisant.

La condition que nous nous sommes imposée sur la valeur du rapport des moments magnétiques nous a amenés à des valeurs relativement fortes pour $\nu_+(157)$ et $\nu_-(157)$:

$|\nu_{+o} - \nu_-|(157)$ = 3.6 MHz et $|\nu_- - \nu_{-o}|(157)$ = 0.3 MHz.

Il serait difficile d'en déduire une anomalie isotopique de champ hyperfin du Gd^{155} et du Gd^{157} dans l'état métallique, puisque d'une part la raie à 66 MHz est large (environ 6 MHz à mi-hauteur) et que d'autre part la superposition du signal dû aux deux isotopes peut être la cause d'un léger déplacement des raies.

3.) Comparaison avec les résultats déjà publiés.

Le spectre mesuré par Seiwa et al. (1973) diffère du nôtre en ce que les pics à 45.5 et 55.5 MHz n'y sont pas clairement résolus. Ceci semble être dû à des défauts de cristallisation de leurs échantillons. Par ailleurs, Seiwa et al. ont analysé leur spectre sans tenir compte de la correction de l'intensité en fonction de la fréquence. En outre, ils supposent que seules apparaissent les transitions correspondant à l'orientation $\theta = \pi/2$ (d'où pas de raies ν_-) ce qui n'est pas justifié a priori.

Ils attribuent donc les raies à 31 et 45.5 MHz aux transitions $|3/2\rangle \longleftrightarrow |1/2\rangle$ pour (respectivement) le Gd^{155} et le Gd^{157}. Cette interprétation est incompatible avec les intensités importantes de ces raies, compte tenu des corrections dues à la dépendance en ω^2 de l'intensité du signal. D'ailleurs, la raie à 84 MHz qui est due sans conteste à la transition $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ pour l'isotope 157 est beaucoup moins intense sur leur spectre comme sur le nôtre que la raie à 66 MHz qui est attribuée par eux comme par nous aux transitions $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |1/2\rangle$ pour l'orientation $\theta = \pi/2$.

Dintelmann et al. (1970) ont publié un spectre partiel du gadolinium (de 35 à 65 MHz). On y trouve la raie à 45 MHz avec une intensité relative comparable à celle que nous avons observée. Récemment, ces mesures ont été reprises par l'équipe de Darmstadt (Eckrich 1973) sur une gamme de fréquences allant de 25 à 145 MHz. Les pics à 30.5 et 45.5MHz apparaissent avec des intensités relatives qui en interdisent l'attribution à des transitions $|\pm 3/2\rangle \longleftrightarrow |\pm 1/2\rangle$. Les pics à 55.5 et 77 MHz n'y sont pas observés. Par contre, le spectre

d'Eckrich présente deux pics supplémentaires à 94 et 114 MHz dont l'intensité semble suspecte et dont l'origine n'est pas expliquée. Nous avons observé un pic assez large aux alentours de 95 MHz, mais il disparaît quasiment quand on corrige les intensités en fonction de la fréquence. (voir Fig.V 1a et b)

IV.- Structures hyperfines du gadolinium ferromagnétique.

Nous comparons d'abord la valeur que nous avons obtenue pour le champ magnétique aux autres valeurs déterminées par d'autres expériences. Puis nous rappelons les analyses proposées pour les différentes contributions au champ hyperfin du gadolinium. Enfin, nous comparons notre valeur du gradient de champ électrique aux autres valeurs expérimentales.

A.- Comparaison entre notre valeur pour le champ magnétique et les autres valeurs expérimentales.

Etudiant l'interaction d'échange dans les ions trivalents de terres rares, Freeman et Watson (1962) ont proposé une contribution au champ hyperfin de la forme $-90\ (g_j - 1)J$ kOe où g_j est le facteur de Landé et J le moment angulaire total de la couche 4f incomplète; pour les ions Gd^{3+}, avec $g_j = 2$, $J = 7/2$, on obtient une valeur de -315 kOe. Ces prévisions théoriques ont été confirmées par les mesures ENDOR sur les ions Gd^{3+} dans ThO_2 et CeO_2 (Hurrell 1965; Baker et al. 1969) qui ont trouvé un champ de -323 kOe.

Les diverses mesures faites pour déterminer la valeur du champ effectif H_o dans le gadolinium ferromagnétique ont abouti à des valeurs de H_o assez voisines de celles trouvées pour les ions Gd^{3+}. Nous regroupons ces résultats dans le tableau suivant :

Stolovy	(1964)	-324 ±60 kOe	(section efficace de neutrons lents polarisés
Shore et al.	(1965)	-348 ±34 kOe	
Dreyfus et al.	(1967)	380 ±20 kOe	(chaleur spécifique)
Fink	(1967)	312 ±23 kOe	(effet Mössbauer sur Gd^{156})
Göring	(1972)	-324 ±11 kOe	(effet Mössbauer sur Gd^{157})
Seiwa et al.	(1973)	374 ± 9 kOe	(RMN - 1.6°K)
Durand et Robert	(1973)	357 ± 7 kOe	(RMN - 4.2°k)

Nos mesures de RMN (comme celles de Seiwa) ne nous ont pas permis de nous prononcer sur le signe du champ, connu par ailleurs (Caspari et al. 1961).

B.- Différentes contributions au champ hyperfin du gadolinium.

Les valeurs expérimentales du champ magnétique interne dans le gadolinium ferromagnétique sont assez voisines des valeurs du champ pour les ions Gd^{3+}. Ce fait ne prouve pas que la contribution due à la polarisation de coeur par la couche 4f incomplète soit la seule ni même qu'elle prédomine. Tout au plus peut-on dire que les autres contributions (polarisation des électrons de conduction...) s'annulent mutuellement.

L'ordre de grandeur et le signe de la contribution due à la polarisation des électrons 5d - 6s ont été évalués de façon trop circonstantielle pour qu'on leur accorde un crédit sérieux : mesures de déplacement de Knight sur des alliages d'ions diamagnétiques et d'ions de terres rares (pour leur interprétation, voir Watson et al. 1965); mesures de champs hyperfins sur des composés de terres rares : $GdFe_2$, $TbFe_2$, $DyFe_2$ (voir Gegenwarth et al. 1967); mesures d'effet Mössbauer sur des alliages à base d'europium (Hüfner et Wernick 1967 - 1968). Les calculs proposés jusqu'ici ne sont

pas convaincants(Watson et Freeman 1966; Eagles 1973)

Les calculs de structure de bandes (Dimmock et Freeman 1964; Dimmock 1971) ont montré, par contre, de façon claire que les électrons 5d - 6s du gadolinium ne peuvent être traités comme des électrons libres ou presque libres;ces électrons ont un caractère d très prononcé.

Polarisés par échange avec les électrons 4f localisés (la largeur de la bande 4f est de 0.05 eV), les électrons de conduction donnent naissance à un moment de $0.55\mu_B$ (le moment en excès du gadolinium par rapport aux $7\mu_B$ d'un ion ^8S). Le problème à traiter est donc schématiquement celui d'un ion ^8S auquel s'ajoute un ferromagnétique de moment voisin de celui du nickel.

C.- Comparaison entre notre valeur pour le gradient de champ électrique et les autres valeurs expérimentales.

A partir de mesures d'effet Mössbauer sur Gd^{157} (Göring 1972), on a déterminé une valeur de

$$eV_{zz}Q = e^2qQ = 1.20 \pm 0.16.10^{-7} eV$$

ce qui correspond à une fréquence $\nu_Q = 14.5 \pm 2$ MHz.

Les mesures de RMN mettent en évidence un effet quadrupolaire beaucoup plus important :

Seiwa et al.(1973) : $\nu_Q(155) = 37.3$ MHz ; $\nu_Q(157) = 39.7 \pm 2$MHz

Durand et Robert (1973) : $\nu_Q(155) = 49.6$ MHz

$\nu_Q(157) = 52.8 \pm 2$ MHz

Nos valeurs de ν_Q correspondent à une valeur de l'énergie de gradient électrique

$$eV_{zz}Q = 4.35 \pm 0.15.10^{-7} eV$$

Les contributions au champ quadrupolaire électrique sont difficiles à évaluer de façon théorique.

Conclusion.

Notre étude du spectre de RMN du gadolinium nous a permis de connaître de façon plus précise les valeurs du champ magnétique et du gradient de champ électrique dans le gadolinium ferromagnétique.

Ce travail doit être poursuivi par la mesure des temps de relaxation dans le gadolinium pur, puis sur des impuretés non magnétiques (La, Lu) dans le gadolinium. Nous attendons de ces mesures des renseignements sur la structure électronique des états de conduction dans le gadolinium.

Appendice

Eléments de matrice de l'Hamiltonien (5.1) pour un noyau de spin 3/2 .

5	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	$-\frac{3}{2}h\nu_L + \frac{h\nu_Q}{2}\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$	$\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta\frac{h\nu_Q}{2}$	$\frac{\sqrt{3}\sin^2\theta}{2}\frac{h\nu_Q}{2}$	0
1/2	$\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta\frac{h\nu_Q}{2}$	$-\frac{1}{2}h\nu_L - \frac{h\nu_Q}{2}\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}\sin^2\theta}{2}\frac{h\nu_Q}{2}$
-1/2	$\frac{\sqrt{3}\sin^2\theta}{2}\frac{h\nu_Q}{2}$	0	$\frac{1}{2}h\nu_L - \frac{h\nu_Q}{2}\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$	$-\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta\frac{h\nu_Q}{2}$
-3/2	0	$\frac{\sqrt{3}\sin^2\theta}{2}\frac{h\nu_Q}{2}$	$-\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta\frac{h\nu_Q}{2}$	$\frac{3}{2}h\nu_L + \frac{h\nu_Q}{2}\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$

Eléments de matrice de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ (5.1) pour l'orientation $\theta = \pi/2$.

	3/2	-1/2	1/2	-3/2
3/2	$-\frac{3}{2}h\nu_L - \frac{h\nu_Q}{4}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}h\nu_Q$	0	0
-1/2	$\frac{\sqrt{3}}{4}h\nu_Q$	$\frac{1}{2}h\nu_L + \frac{h\nu_Q}{4}$	0	0
1/2	0	0	$-\frac{1}{2}h\nu_L + \frac{h\nu_Q}{4}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}h\nu_Q$
-3/2	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{4}h\nu_Q$	$\frac{3}{2}h\nu_L - \frac{h\nu_Q}{4}$

CONCLUSION GENERALE

A partir de l'étude de la résistivité électrique dans les alliages de nickel et de cobalt avec les impuretés de transition, un certain nombre de résultats ont été obtenus :

- la validité d'un modèle de conduction à deux bandes pour les alliages de nickel avec les éléments des deuxieme et troisième séries de transition et pour les alliages de cobalt ;

- la détermination quantitative des résistivités associées aux bandes ↑ et ↓ pour le nickel, le cobalt et les impuretés de transition dissoutes dans le nickel et le cobalt ;

- l'existence d'états liés virtuels pour les impuretés de chaque série de transition à partir d'une valeur suffisamment grande de $|Z|$, la différence de valeur entre la matrice et l'impureté (effet de valence) ;

- l'importance de la nature des couches d de l'impureté sur la structure électronique des alliages de nickel et de cobalt avec les impuretés de transition (effet de période) ;

- l'existence d'effets de paires importants dans les alliages présentant des états liés virtuels.

Toutes ces données sont cohérentes avec ce que l'on sait sur la structure électronique de ces alliages (aimantation moyenne, par exemple) et avec ce que l'on peut en calculer. Elles ont été confirmées et précisées par toute une série de mesures expérimentales (résistivités électriques en fonction de la température, P. T. E., chaleurs spécifiques).

Les mesures de la résonance du Co^{59} dans les alliages de cobalt avec les métaux de transition ont complété et confirmé

les renseignements obtenus par les mesures de diffraction neutronique sur l'extension spatiale de la perturbation magnétique autour d'une impureté de transition dissoute dans le cobalt (ou le nickel). Elles ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- les alliages de cobalt présentent une distribution des champs hyperfins nettement différente selon qu'ils sont sans ou avec e. l. v. ;

- l'écran magnétique est étendu, dans le cas d'alliages avec e. l. v., et les impuretés interagissent fortement entre elles ;

- dans les alliages isoélectroniques, la variation notable de charge locale que l'on observe est une confirmation très nette de l'effet de période.

La relaxation des impuretés de transition dans le nickel (et le cobalt) peut être corrélée de façon directe aux densités d'états d au niveau de Fermi sur le site des impuretés. Les résultats obtenus confirment qualitativement les prévisions théoriques aussi bien pour les alliages où l'écran est nul dans les bandes $d_{\uparrow}$ ($Z_{\uparrow} = 0$) que pour ceux où $Z_{\uparrow}$ est différent de zéro. Ils permettent en particulier, dans le cas d'alliages présentant un e. l. v. centré au niveau de Fermi, d'évaluer une importante densité d'états $d_{\uparrow}$ au niveau de Fermi sur le site de l'impureté et de conclure à une grande extension de l'e. l. v. (en accord avec les mesures de RMN et de diffraction de neutrons). Des mesures de susceptibilité à haut champ et de déplacement de Knight dans l'état ferromagnétique viendront compléter cette étude.

Les renseignements obtenus sur la structure électronique des alliages dilués de nickel et de cobalt avec les éléments de transition constituent donc un ensemble de résultats cohérents et qui s'interprètent bien, en liaison avec les autres données expérimentales, selon les modèles théoriques existants.

La mesure et l'analyse des spectres de RMN du Gd^{155} et du Gd^{157} dans le gadolinium ferromagnétique sont un préliminaire à une étude de la relaxation du gadolinium et d'impuretés non magnétiques dans le gadolinium. On attend de ce travail une meilleure connaissance de la structure électronique des électrons de conduction dans la gadolinium.

BIBLIOGRAPHIE

ABRAGAM A., 1961, Les principes du magnétisme nucléaire. (Paris : PUF).

AMAMOU A., BACH P., GAUTIER F., ROBERT C. et CASTAING J., 1972, J. Phys. Chem. Sol., 33, 1697.

ARAJS S., CHESSIN H. and COLVIN R. V., 1964, Phys. Stat. Sol., 7, 1009.

ASLAM J. and WEYHMANN W., 1971, Bull. Am. Phys. Soc., 16, 49.

BABER W. G., 1937, Proc. Phys. Soc. A, 158, 383.

BACON F., BARCLAY J. A., BREWER W. D., SHIRLEY D. A. and TEMPLETON J. E., 1972, Phys. Rev. B, 5, 2397.

BAILEY S. G., CREAGH D. C. and WILSON G. V. H., 1973, Phys. Lett., 44A, 229.

BAKER J. M., COPLAND G. M. and WANKLYN B. M., 1969, J. Phys. C, 2, 862.

BALLINGER R. A. and MARSHALL C. A. W., 1973, J. Phys. F, Metal Phys., 3, 735.

BANCROFT M. H., 1970, Phys. Rev. B, 2, 182.

BARAK J. and KAPLAN N., 1969, Phys. Rev. Lett., 23, 925.

BASS J., 1972, Adv. Phys., 21, 431.

BENNETT L. H. and STREEVER R. L., 1962, J. Appl. Phys. 33, 1093.

BOGACHEV I. N., YEGOLAEV V. F., CHUMAKOVA L. D. and SHKLYAR R. SH., 1968, Fiz. metal. metalloved., 26, 863.

BOURQUARD A., DANIEL E. et FERT A., 1968, Phys. Lett. 26A,260.

CABLE J. W. and HICKS T., 1970, Phys. Rev. B, 2, 176.

CADEVILLE M. C., 1969, (Strasbourg) - non publié

1970, Sol. State. Comm., 8, 847.

CADEVILLE M. C. et DURAND J., 1968, Sol. State Comm., 6, 399.

CADEVILLE M. C., GAUTIER F., ROBERT C. et ROUSSEL J., 1969, Sol. State Comm., 7, 1701.

CADEVILLE M. C., GAUTIER F. and ROBERT C., 1972, Proceedings of L. T. 13, (Boulders, Colorado) - à paraître.

CADEVILLE M. C. et ROUSSEL J., 1971, J. Physique, 32, C1,335.

1971, J. Phys. F, Metal Phys. 1, 686.

CALLAWAY J. and WANG C. S., 1973, Phys. Rev. B, 7, 1096.

CAMPBELL I. A., 1966, Proc. Phys. Soc., 89, 71.

1970, Phys. Rev. Lett., 24, 269.

CAMPBELL I. A., FERT A. and POMEROY A. R., 1967, Phil. Mag., 15, 977.

CAMPBELL I. A. and GOMES A. A., 1967, Proc. Phys. Soc., 91, 319.

1968, J. Phys. C, 1, 687.

CAMPBELL I. A., FERT A. and JAOUL O., 1970, J. Phys. C, Metal Phys. Supp., 3, S95.

CAPLAIN R., 1972, thèse de Troisieme Cycle (Paris-Sud).

CAPLAIN R., CAUDRON R. and COSTA P., 1973, Phys. Rev. B, à paraître.

CHEN C. W., 1963, Phys. Lett. 7, 16.

CHILD H. R., MOON R. M., RAUBENHEIMER L. J. and KOEHLER W. C., 1967, J. Appl. Phys., 38, 1381.

CHORNIK B., 1971, Phys. Rev. B, 4, 681.

COHEN M. H. and REIF F., 1957, Solid State Physics, vol. 5, ed. F. Seitz and D. Turnbull, (New-York : Academic Press) pp. 338-340.

COMLY J. B., HOLDEN T. M. and LOW G. G., 1968, J. Phys. C, 1, 458.

CORNER W. D., ROE W. C. and TAYLOR K. N. R., 1962 Proc. Phys. Soc. (London), 80, 927.

CRANGLE J., 1957, Phil. Mag. 2, 659.

CRANGLE J. and PARSONS D., 1960, Proc. Roy. Soc. (London), 255, 509.

DAY G. F., 1964, Ph. D. Thesis (Berkeley).

DEMANGEAT C., 1973, thèse d'Etat (Strasbourg).

DEMANGEAT C., GAUTIER F., 1970, J. Physique, 31, 903.
1970, J. Phys. C, Metal Phys. Supp. S291.

DEMANGEAT C., GAUTIER F. and RIEDINGER R., 1972, J. Physique, C3, 251.

DIMMOCK J. O., 1971, Solid State Physics, vol. 26, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (New-York : Academic Press) pp. 223-231.

DIMMOCK J. O. and FREEMAN A. J., 1964, Phys. Rev. Lett. 13, 750.

DINTELMANN F., DORMANN E. and OPPELT A., 1970, Solid State Comm., 8, 1257.

DREYFUS B., MICHEL J. C. and THOULOUZE D., 1967, Phys. Lett., 24A, 457.

DURAND J., 1969, thèse de Troisième Cycle (Strasbourg).
1971, J. Physique, 32, C1, 899 ; id. 32, 823.

DURAND J. et GAUTIER F., 1970, J. Phys. Chem. Sol., 31, 2773.

DURAND J., GAUTIER F. and ROBERT C., 1972, Sol. State Comm., 11, 1213.

DURAND J. and ROBERT C., 1973, J. Phys. F, Metal Phys., 3, L90.

EAGLES D. M., 1973, Sol. State Comm. 12, 291.

ERICH U., KANKELEIT E., PRANGE H. and HUFNER S., 1969, J. Appl. Phys., 40, 1491.

FARRELL T. and GREIG D., 1968, J. Phys. C, 1, 1359.
1969, J. Phys. C, 2, 1465.
1970, J. Phys. C, 3, 138.

FERT A., 1969, J. Phys. C, 2, 1784.
1970, thèse d'Etat (Paris-Sud).

FERT A. and CAMPBELL I. A., 1968, Phys. Rev. Lett. 21, 1190.
1971, J. Physique, 32, C1, 46.

FERT A. and JAOUL O., 1972, Phys. Rev. Lett., 28, 303.

FINK J., 1967, Z. Phys., 207, 225.

FREEMAN A. J., DIMMOCK J. O. and WATSON R. E., 1966, Quantum theory of atoms, molecules and the solid state, ed. P. O. Löwdin, (New-York : Academic Press) pp. 361-380.

FREEMAN A. J. and WATSON R. E., 1962, Phys. Rev., 127, 2058.

FRIEDEL J., 1956, Can. J. Phys. 34, 1190.
1958, Nuovo Cim. Supp. 7, 287.

GAUTIER F., 1964, Ann. Phys. Paris, 10, 275.
1971, J. Phys. F, Metal Phys., 1, 382.
1972, Neutron scattering and magnetism. Ecole d'été d'Autrans. A paraître.
1973, Propriétés electroniques des métaux et alliages - ed. C. Janot et al. (Paris : Masson) pp. 157-377.

GEGENWARTH R. E., BUDNICK J. I., SKALSKI S. and WERNICK J. H., 1967, Phys. Rev. Lett., 18, 9.

GOODINGS D. A., 1963, Phys. Rev. 132, 542.

GORING J., 1972, Z. Phys. 251, 185.

GRAHAM C. D., 1963, J. Appl. Phys., 34, 1341.

HAYAKAWA H., 1967, Prog. Theor. Phys., 37, 213.

HAYASHI E. and SHIMIZU M., 1969, J. Phys. Soc. Japan, 26, 1396 ; 27, 43.

HONE D.,JACCARINO V., NGWE T. and PINCUS P., 1969, Phys. Rev., 186, 291.

HUFNER S., 1967, Phys. Rev. Lett., 19, 1034.

HUFNER S. and WERNICK J. H., 1968, Phys. Rev., 173, 448.

HUGEL J., 1971, thèse de Troisième Cycle (Strasbourg).
1973, J. Phys. F, Metal Phys., 3 (sous presse).

HURREL J. P., 1965, Brit. J. Appl. Phys., 16, 755.

ISHIDA S., 1972, J. Phys. Soc. Japan, 33, 369.

JACCARINO V., 1967, XXXVII corso "Enrico Fermi" - Varenna 1966. (New-York : Academic Press) pp. 336 sq.

JACCARINO V., KAPLAN N., WALSTEDT R. E. and WERNICK J. H., 1966, Phys. Lett., 23, 514.

JANOT C. et SCHERRER H., 1970, C. R. Acad. Sc. Paris, 270,1293

KAGAN YU. and ZHERNOV A. P., 1966, Sov. Phys. JETP, 23, 737.

KANAMORI J., 1965, J. Appl. Phys., 36, 929.

KANAMORI J., TERAKURA K. and YAMADA K., 1970, Progr. Theor. Phys. Supp., 46, 221.

KAPLAN N., JACCARINO V. and LEWIS R. T., 1968, J. Appl. Phys., 39, 500.

KAPLAN N., JACCARINO V. and WERNICK J. H., 1966, Phys. Rev. Lett., 16, 1142.

KAWAKAMI M., HIHARA T., KOI Y. and WAKIYAMA T., 1972, J. Phys., Soc. Japan, 33, 1591.

KOBAYASHI S., ASAYAMA K. and ITOH J., 1966, J. Phys. Soc. Japan, 21, 65.

KOI Y., TSUJIMURA A., HIHARA T. and KUSHIDA T., 1961, J. Phys. Soc. Japan, 16, 574.

KOI Y., TSUJIMURA A. and KUSHIDA T., 1960, J. Phys. Soc. Japan, 15, 2100.

KONTANI M., HIOKI T. and MASUDA Y., 1972, J. Phys. Soc. Japan, 32, 416.

KONTANI M. and ITOH J., 1967, J. Phys. Soc. Japan, 22, 345.

KUBO H., 1971, communication privée - article à paraître.

KUBO H. and ITOH J., 1967, J. Phys. Soc. Japan, 22,332 ; 23,897.

1970, J. Phys. Soc. Japan, 28,1094.

KUBO H., KONTANI M. and ITOH J., 1967, J. Phys. Soc. Japan, 22, 929.

LA FORCE R. C., RAVITZ S. F. and DAY G. F., 1961, Phys. Rev. Lett. 6, 226.

LEONARD P., 1968, Phys. Lett., 27A, 641.

LEONARD P., CADEVILLE M. C., DURAND J. and GAUTIER F., 1969, J. Phys. Chem. Sol., 30, 2169.

LOEGEL B., 1970, J. Phys.C, Metal Phys. Supp. S355.

LOEGEL B. et GAUTIER F., 1971, J. Phys. Chem. Sol., 32, 2723.

LOVE J. C., OBENSHAIN F. E. and CZJZEK G., 1972, Phys. Rev. B, 6, 2796.

LOW G. E., 1969, Adv. Phys., 18, 371.

MANNARI I., 1959, Progr. Theor. Phys., 22, 335.

MARIAN V., 1937, Ann. Phys. Paris, 7, 459.

MOODY D. E., STAVELEY M. G. and KUENTZLER R., 1970, Phys. Lett., 33A, 244.

MOOK H. A., 1966, Phys. Rev., 148, 495.

MORIYA T., 1964, J. Phys. Soc. Japan, 19, 681.

1967, Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi", course 37, (New-York : Academic Press) pp. 206 sq.

MOTT N. F., 1935, Proc. Phys. Soc., 47, 571.

1936, Proc. Roy. Soc., A153, 699 ; 156, 368.

MURRAY G. A. and MARSHALL W., 1965, Proc. Roy. Soc., 86, 315.

NARATH A., 1965, Phys. Rev., 162, 320.

1968, Phys. Rev., 165, 506 (corrigé dans id. 1968, Phys. Rev., 175, 696.)

NARATH A. and ALDERMAN D. W., 1966, Phys. Rev., 143, 328.

NARATH A. and FROMHOLD A. T., 1965, Phys. Rev., 139A, 794.

NARATH A. and WEAVER H. T., 1971, Phys. Rev. B, 3, 616.

NASU S., YASUOKA H., NAKAMURA Y. and MURAKAMI Y., 1971, Acta Metall., 19, 561.

NIGH H. E., LEGVOLD S. and SPEDDING F. H., 1963, Phys. Rev., 132, 1092.

OBATA Y., 1963, J. Phys. Soc. Japan, 19, 681.

OGAWA S. and SMIT J., 1971, Sol. State Comm., 9, 1889.

OWEN E. A. and MADOC-JONES D., 1954, Proc. Phys. Soc. 67B, 456

PASCAL P., 1963, Nouveau traité de chimie minérale, t. XVII, 2e fasc. ; par J. Amiel et J. Besson (Paris : Masson).

PORTIS A. M. and GOSSARD A. C., 1960, J. Appl. Phys., 31, 205S.

PORTIS A. M. and KANAMORI J., 1962, J. Phys. Soc. Japan, 17, 587.

RIEDI P. C. and SCURLOCK R. G., 1967, Proc. Phys. Soc., 92, 117.

RIEDI P. C., SCURLOCK R. G. and WILMHURST T. H., 1969, J. Phys. C, 2, 259.

RIEDINGER R., 1970, J. Phys. Chem. Sol., 31, 2087.

1971, J. Phys. F, Metal Phys., 1, 392.

RIEDINGER R. et GAUTIER F., 1970, J. Phys. Chem. Sol., 31, 2099.

ROBERT C., 1962, thèse d'Etat (Paris).

ROBERT C. and WINTER J., 1961, Colloque Ampère 1960, Bulletin Ampère (N° spécial), p. 453.

ROSENMAN I. and BATALLAN F., 1972, Phys. Rev. B, 5, 1340.

ROUSSEL J., 1970, thèse de Troisième Cycle (Strasbourg).

SALAMON M. B., 1966, J. Phys. Soc. Japan, 21, 2746.

SANO N. and ITOH J., 1972, J. Phys. Soc. Japan, 32, 95.

SANO N., KOBAYASHI N. and ITOH J., 1970, Progr. Theor. Phys. Supp., 46, 84.

SCHIBUYA N., TSUNODA Y., NISHI M. and KUNITOMI N., 1972, J. Phys. Soc. Japan, 33, 564.

SCHUMAN H., 1969, Neue Hütte, 14, 165.

SCHWERER F. C., CONROY J. W. and ARAJS S., 1969, J. Phys. Chem. Sol., 30, 1513.

SEITCHIK J. A., GOSSARD A. C. and JACCARINO V., 1964, Phys. Rev., 136A, 1119.

SEIWA Y., TSUDA T., HIRAI A. and SEARLE C. W., 1973, Phys. Lett., 43A, 23.

SHAW E. D., 1970, Phys. Rev. B, 2, 2746.

SHORE F. J., REYNOLDS C. A., SAILOR V. L. and BRUNHARD G., 1965, Phys. Rev. 138B, 1361.

SHULL C. G. and WILKINSON M. K., 1955, Phys. Rev., 97, 304.

SIMS C. T., 1969, J. Metals, 27.

SLATER J. C. and KOSTER G. F., 1954, Phys. Rev., 94, 1498.

SPANJAARD D., FOX R. A., WILLIAMS I. R. and STONE N. J., 1971, Hyperfine Interactions in Excited Nuclei - ed. G. Goldring and R. Kalish, (New-York : Gordon and Breach), vol. 1, p. 345.

STOLOVY A., 1964, Phys. Rev., 134, B68.

STREEVER R. L., 1968, Phys. Rev., 173, 591.

STREEVER R. L. and CAPLAN P. J., 1971, Phys. Lett., 36A, 437.

1972a. Phys. Lett. 38A, 439.

1972b. AIP Conference Proceedings n° 5, Magnetism and magnetic materials (1971) ed. C. D. Graham and J. J. Rhyne, (New-York) p. 1185.

1973, Phys. Rev. B, 7, 4052.

STREEVER R. L. and URIANO G. A., 1965, Phys. Rev. 139, 135.

1966, Phys. Rev. 149, 295.

TANSIL J. E., OBENSHAIN F. E. and CZJZEK G., 1972, Phys. Rev. B, 6, 2796.

TSUI D. C., 1967, Phys. Rev., 164, 669.

UNSWORTH P. J.,1969, J. Phys. B, 2, 122.

WAKIYAMA T., 1971, J. Physique, 32, C1, 340.

WAKOH S. and YAMASHITA J., 1964, J. Phys. Soc. Japan, 19,1342.

WALSTEDT R. E., JACCARINO V. and KAPLAN N., 1966, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1843.

WATSON R. E. and FREEMAN A. J., 1961, Phys. Rev., 123, 2027.

WATSON R. E., KOIDE S., PETER M. and FREEMAN A. J., 1965, Phys. Rev., 139A, 167.

WEISS P. et FORRER R., 1929, Ann. Phys. Paris, 12, 279.

WILSON A. H., 1938, Proc. Roy. Soc. A, 167, 580.

YAFET Y. and JACCARINO V., 1964, Phys. Rev., 133A, 1630.

YASUOKA H., HOSHINOUCHI S., NAKAMURA Y., MATSUI M. and ADACHI K., 1971, Phys. Stat. Sol., 46, K81.

ZORNBERG E. I., 1970, Phys. Rev. B, 1, 244.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES FERROMAGNETIQUES DILUES.

I. Etudes expérimentales de la structure électronique des alliages dilués de nickel et de cobalt. 2

I.1. Distribution des moments magnétiques autour d'une impureté dans le nickel et le cobalt. 3

I.1.1. Mesures d'aimantation à saturation 4

a) Schéma de Mott-Slater appliqué à un métal de transition ferromagnétique

b) Répartition de l'écran dans les sous-bandes de spin ↑ et ↓ 5

c) Alliages Ni Co, Fe, Mn ; Co Fe. Modèle de bandes rigides 8

d) Déviations par rapport au modèle de bandes rigides. Etats liés virtuels. Effet de valence et effet de période 9

I.1.2. Extension de la perturbation magnétique autour d'une impureté de transition dans le nickel et le cobalt 11

a) Mesures de diffusion neutronique 11

b) Mesures de champs hyperfins 14

I.2. Phènomènes de transport et mesures de chaleur spécifique dans les alliages de nickel et de cobalt 17

I.2.1. Les phénomènes de transport dans les alliages de nickel et de cobalt 17

a) La résistivité électrique 18

Modèle de conduction à deux bandes 18

Pages

Résistivités résiduelles ρ_0 pour les alliages de nickel avec la première série de transition 19
b) Le pouvoir thermoélectrique 21
c) Autres propriétés de transport 22
I.2.2. Les mesures de chaleur spécifique dans les alliages de nickel 23
I.3. Temps de relaxation des impuretés de transition dans le nickel ou le cobalt 24
II. Etudes théoriques de la structure électronique des alliages dilués à base de métaux de transition ferromagnétiques. 26
II.1. L'écran dans les bandes étroites.
II.1.1. Les alliages à base de métaux de transition
a) Une seule bande en liaisons fortes 27
b) Plusieurs bandes dégénérées traitées en liaisons fortes 28
II.1.2. Les alliages de nickel avec les métaux de transition 29
a) Alliages de nickel avec la première série de transition
b) Effet de période dans les alliages de nickel avec les métaux de transition 30
II.2. L'hybridation s - d. 31
II.2.1. Matrice noble de transition
II.2.2. Matrice ferromagnétique 32
II.3. Conclusion. Difficultés à résoudre pour le calcul des états d'impuretés dans les métaux de transition ferromagnétiques 33
III. Plan de ce travail 35

Pages

CHAPITRE I. METHODES EXPERIMENTALES 38

I. Les échantillons 38
II. L'appareillage utilisé pour les mesures de résonance 40
III. Dépendance de l'intensité du signal de résonance par rapport à la fréquence 41

CHAPITRE II. MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LES ALLIAGES DILUES DE NICKEL ET DE COBALT AVEC LES ELEMENTS DE TRANSITION 44

I. Résultats expérimentaux. Discussion qualitative 46
I.1. Résistivités résiduelles des alliages à base de nickel et de cobalt avec les éléments de transition 46
I.1.1. Résistivité résiduelle en fonction de la concentration en impureté. Effets de paires 47
I.1.2. Résistivités résiduelles des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt. Effet de valence et effet de période 51
a) Résistivités résiduelles des impuretés de transition dans le nickel et le cobalt 51
b) Interprétation qualitative. Effet de valence et effet de période 54
I.2. Ecarts à la loi de Matthiessen à 77 et 297° K dans les alliages de nickel et de cobalt 57
II. Analyse des résistivités des alliages dilués de nickel et de cobalt dans un modèle de conduction à deux bandes 64
II.1. Expression de la résistivité dans un modèle à deux bandes couplées 64
II.2. Méthodes de séparation des résistivités associées aux bandes ↑ et ↓ 67

Pages

II.2.1. Alliages ternaires à température nulle 67
II.2.2. Alliages binaires à une température T quelconque 69
II.3. Résultats de la décomposition 70
II.3.1. Alliages de nickel avec les éléments de transition 71
II.3.2. Alliages de cobalt avec les éléments de transition 75
III. Interprétation des résultats obtenus dans un modèle de conduction à deux bandes 81
III.1. Variation des $\rho^{\circ}_{\uparrow}$ en fonction de $|Z|$ 82
III.1.1. Effet de valence et effet de période 82
III.1.2. Lien entre les mesures d'aimantation et de résistivité 82
III.2. Variation des $\rho^{\circ}_{\downarrow}$ en fonction de $|Z|$ 86
III.3. Ordre de grandeur de $\beta = \frac{\rho_{m\downarrow}}{\rho_{m\uparrow}}$ pour le nickel et le cobalt 88
III.4. Ordre de grandeur du terme de couplage 88
IV. Confirmation et prolongement de nos résultats 89
IV.1. Etudes de résistivité sur des alliages à base de cobalt 89
IV.2. Mesures de PTE sur des alliages binaires et ternaires à base de nickel et de cobalt 91
IV.3. Mesures de chaleur spécifique sur les alliages de nickel avec les éléments de transition 92

CHAPITRE III. RESONANCE DU Co^{59} DANS LES ALLIAGES DILUES DE COBALT AVEC LES IMPURETES DE TRANSITION 94

I. Problèmes posés par l'étude des satellites du cobalt 96
I.1. Les deux phases du cobalt
I.1.1. Problèmes métallurgiques. Préparation des échantillons 97
I.1.2. Les deux phases du cobalt en RMN 99
I.1.3. La détermination de l'intensité relative d'un satellite 101

Pages

I.2. La détermination des concentrations 102
I.3. Les interactions quadrupolaires électriques 103
II. Les résultats expérimentaux 104
II.1. Observations générales 104
II.2. Les alliages isoélectroniques 105
II.3. Les alliages présentant des e.l.v. 119
II.3.1. Satellites proches et étroits 119
II.3.2. Satellites larges et éloignés 121
II.3.3. Satellites englobés dans la raie centrale 126
II.3.4. Le cas des Co Mn 128
III. Interprétation des résultats 128
III.1. Les alliages isoélectroniques 128
III.2. Les alliages présentant des e.l.v. 129
III.2.1. Caractéristiques des alliages avec e.l.v. d'après nos résultats
III.2.2. Confrontation avec les autres résultats 131

CHAPITRE IV. RELAXATION D'IMPURETES DE TRANSITION DANS LE NICKEL ET LE COBALT 135

I. Champs hyperfins et temps de relaxation dans les métaux de transition 138
I.1. Champs hyperfins dans les métaux de transition 138
I.1.1. Formules théoriques 138
I.1.2. Valeurs des contributions aux champs hyperfins dans les métaux de transition 141
I.2. Temps de relaxation T1 dans les métaux de transition 144
I.3. La relaxation longitudinale dans le nickel pur 147
II. Les résultats expérimentaux 149
II.1. Observations générales sur nos mesures de temps de relaxation 150
II.1.1. Comportement par rapport à la concentration en impureté 151

Pages

II.1.2. Influence du champ extérieur sur les temps de relaxation 152
II.1.3. Comportement de T1 et de T2 par rapport à la température 152
II.1.4. Comparaison entre les valeurs de T2 et de T1 161
II.2. Relaxation des impuretés dans le nickel 163
II.3. Relaxation des impuretés dans le cobalt 169
III. Structure électronique des impuretés de transition dans le nickel d'après les mesures de T1 sur les impuretés 169
III.1. Relaxation des impuretés sans e.l.v. ou avec e.l.v. complètement vide 170
III.1.1. Détermination de $\alpha(n)$ à partir des mesures de taux de relaxation 172
III.1.2. Valeurs théoriques de $\alpha(n)$ pour les impuretés de la première série de transition dans le nickel 174
III.1.3. Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\alpha(n)$ pour Co et Mn dans le nickel 176
III.2. Relaxation des impuretés présentant des e.l.v. partiellement vides 177
III.2.1. Le Ru ^{101} et l'Os ^{189} dans le nickel 178
III.2.2. L'Ir^{193} et le Re^{187} dans le nickel 183

CHAPITRE V. RESONANCE DU Gd DANS LE GADOLINIUM FERROMAGNETIQUE 185

Introduction - Propriétés du gadolinium 185

I. Résultats expérimentaux 187
1) Préparation de l'échantillon
2) L'appareillage
3) Le spectre expérimental à champ nul
4) Influence d'un champ magnétique extérieur 190
5) Influence de la cristallisation 190

Pages

II. Spectre de résonance d'un spin nucléaire pourvu d'un moment quadrupolaire 193

III. Interprétation du spectre de Gd^{155} et de Gd^{157} dans le gadolinium 198

A. Calcul du spectre théorique de Gd^{155} et de Gd^{157} dans le gadolinium 198

1) Détermination des valeurs de ν_L et de ν_Q 199

2) Calcul des raies de Gd^{155} et de Gd^{157} pour les transitions entre états supposés purs 200

3) Interprétation de la raie expérimentale à 77 MHz 201

B. Justification de notre interprétation 202

1) Convergence du développement au 3e ordre

2) Influence de l'écart $|\nu_{\pm c} - \nu_{\pm}|$ sur la détermination des valeurs ν_L de ν_Q 203

3) Comparaison avec les résultats déjà publiés 204

IV. Structure hyperfine du gadolinium ferromagnétique 205

A. Comparaison entre notre valeur pour le champ magnétique et les autres valeurs expérimentales 205

B. Différentes contributions au champ hyperfin du gadolinium 206

C. Comparaison entre notre valeur pour le gradient de champ électrique et les autres valeurs expérimentales 207

Appendice. Eléments de matrice de l'Hamiltonien quadrupolaire pour un noyau de spin 3/2 209

Cas particulier : orientation $\theta = \pi/2$ 210

CONCLUSION 211

BIBLIOGRAPHIE 214